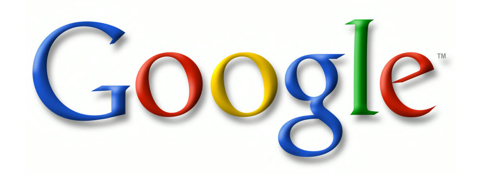




M. PLANCK

THERMODYNAMIK



LEIPZIG
VEIT & COMP.

VORLESUNGEN

ÜBER

THERMODYNAMIK

VON

DR. MAX PLANCK,
PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

MIT FÜNF FIGUREN IM TEXT.



LEIPZIG,
VERLAG VON VEIT & COMP.
1897.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Die erste Anregung zur Abfassung des vorliegenden Buches empfing ich durch mehrfach an mich ergangene Aufforderungen, meine in das Gebiet der Thermodynamik fallenden Abhandlungen gesammelt herauszugeben bez. zu einer zusammenfassenden Darstellung zu verarbeiten. Wenn auch das erstere Verfahren als das einfachere näher gelegen hätte, zumal ich keine Veranlassung gefunden habe, an dem in meinen bisherigen Arbeiten befolgten Gedankengang etwas Wesentliches zu ändern, so entschied ich mich doch für eine neue Ueberarbeitung des ganzen Stoffes, einmal aus dem Grunde, weil mir daran lag, manche in dem knappen Styl einiger Abhandlungen etwas kurz gerathene allgemeine Ueberlegungen und Beweise ausführlicher und verständlicher zu gestalten, hauptsächlich aber deshalb, weil sich auf diese Weise Gelegenheit bot, mittelst einer entsprechenden Erweiterung des behandelten Themas das ganze Gebiet der Thermodynamik in eine einheitliche Darstellung zusammenzufassen. Hiedurch ist dem Werke allerdings der Charakter einer Forschungsarbeit genommen und ihm mehr derjenige eines Lehrbuches gegeben, bestimmt zur Einführung in das Studium der Thermodynamik für Jeden, der einen Anfängerkurs in Physik und Chemie durchgemacht hat und mit den Elementen der Differential- und Integralrechnung vertraut ist.

Immerhin glaube ich nicht, dass mit diesem Buche meine früheren Publikationen über denselben Gegenstand ganz überflüssig geworden sind. Denn abgesehen davon, dass dort die Darstellung in gewissem Sinne ursprünglicher gehalten ist, finden sich auch manche Einzelheiten der vorgetragenen Theorie dort noch ausführlicher entwickelt, als in der hier gebotenen umfassenderen

Behandlung zulässig erscheint. Um daher dem Leser in einzelnen Fällen einen Vergleich oder ein Zurückgehen auf die ursprüngliche Form zu erleichtern, ist am Schluss des Buches ein Verzeichniss meiner bisherigen thermodynamischen Schriften aufgeführt, und jeder derselben ein Hinweis auf diejenigen Stellen dieses Buches beigegeben, in welchen das gleiche Thema behandelt ist.

Die in den beispielsweise durchgeführten Anwendungen der Theorie benutzten Zahlenwerthe stammen fast alle aus den Originalarbeiten; nur einige durch häufige Messungen bestimmte Grössen sind tabellarischen Zusammenstellungen, namentlich denen in F. KOHLRAUSCH's Leitfaden der praktischen Physik, entnommen. Doch unterlasse ich nicht hervorzuheben, dass die benutzten Einzelzahlen, bei aller angewendeten Sorgfalt, doch bei Weitem nicht denselben Grad von kritischer Sichtung erfahren haben, wie die mitgetheilten Sätze und Ableitungen allgemeineren Inhalts.

In der bisherigen Entwicklung der Thermodynamik lassen sich deutlich drei von einander verschiedene Methoden der Forschung unterscheiden. Die erste greift am tiefsten hinein in das Wesen der betrachteten Vorgänge, sie wäre daher, wenn sie sich exakt durchführen liesse, jedenfalls als die vollkommenste zu bezeichnen. Nach ihr wird die Wärme bedingt durch bestimmte Bewegungen der als diskrete Massen gedachten chemischen Moleküle und Atome, die für gasförmige Körper verhältnissmässig einfache Eigenschaften haben, während sie sich für feste und flüssige Körper bisher nur in rohen Zügen angeben lassen. Diese kinetische Theorie hat seit ihrer Begründung durch JOULE, WATERSTON, KRÖNIG und CLAUSIUS besonders durch MAXWELL und BOLTZMANN wesentliche Erweiterung und Vertiefung erfahren, scheint aber in ihrer weiteren Entwicklung auf vorläufig unüberwindliche Hindernisse zu stossen, die nicht nur in der hochgradig complicirten mathematischen Durchführung der angenommenen Hypothesen, sondern vor allen Dingen in principiellen, hier nicht näher zu erörternden Schwierigkeiten bei der mechanischen Deutung der thermodynamischen Hauptsätze begründet sind.

Derartige spezielle Schwierigkeiten vermeidet eine zweite, namentlich von HELMHOLTZ ausgebildete, Methode der Thermo-

dynamik, indem sie sich auf die wichtigste Voraussetzung der mechanischen Wärmetheorie beschränkt, dass Wärme auf Bewegung beruht, dagegen auf ein Spezialisiren der Vorstellungen von der Natur dieser Bewegungen zunächst grundsätzlich verzichtet. Dieser Standpunkt ist sicherer als der vorige, er gewährt auch die volle philosophische Befriedigung, die die mechanische Naturauffassung überhaupt liefert, aber der Halt, den er bietet, ist bis jetzt nicht breit genug, um darauf eine Theorie im Einzelnen aufzubauen. Alles, was man von ihm ausgehend erreichen kann, ist die Bestätigung einiger allgemeiner schon anderweitig direkt aus der Erfahrung abgeleiteter Gesetze.

Am fruchtbarsten hat sich bisher eine dritte Behandlung der Thermodynamik erwiesen. Diese Methode unterscheidet sich von den beiden zuerst besprochenen wesentlich dadurch, dass sie die mechanische Natur der Wärme nicht in den Vordergrund stellt, sondern, indem sie sich bestimmter Annahmen über das Wesen der Wärme ganz enthält, statt dessen direkt von einigen sehr allgemeinen Erfahrungsthatsachen, hauptsächlich von den sogenannten beiden Hauptsätzen der Wärmelehre, ausgeht. Daraus ergeben sich dann auf rein logischem Wege eine grosse Reihe neuer Sätze der Physik und Chemie, die sich weitgehender Anwendungen fähig gezeigt und bis jetzt überall ausnahmslos bewährt haben.

Diese letzte, mehr induktive, Behandlungsart, welche im vorliegenden Werke ausschliesslich benutzt ist, entspricht wohl am besten dem heutigen Stande der Wissenschaft, sie ist aber kaum als die abschliessende zu betrachten, sondern wird wahrscheinlich künftig einmal einer mechanischen oder vielleicht auch einer elektromagnetischen Betrachtungsweise Platz machen müssen. Denn wenn es auch eine Zeitlang Vortheil gewähren mag, die einzelnen Wirkungen der Natur: Wärme, Bewegung, Elektricität u. s. w. zunächst als qualitativ verschieden voneinander einzuführen und die Frage nach ihrer etwaigen Wesensgemeinschaft zu unterdrücken, so wird doch unser durch die Entdeckung des Princips der Erhaltung der Energie so mächtig gefördertes Streben nach einer einheitlichen Naturanschauung, sei es auf mechanischer oder auf anderer Grundlage, sich niemals auf die Dauer zurückhalten lassen; würde doch schon heute ein Zurücktreten von der Annahme der Wesensgleichheit aller

physikalischen Vorgänge gleichbedeutend sein mit dem Verzicht auf das Verständniss einer Reihe bereits erkannter Gesetzmässigkeiten zwischen verschiedenen Gebieten der Natur. Dann werden selbstverständlich die hier aus den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre abgeleiteten Ergebnisse nicht erschüttert werden, sondern es werden nur diese beiden Sätze nicht mehr selbstständig eingeführt, sondern ihrerseits aus anderen noch allgemeineren Sätzen abgeleitet werden. Es ist aber bis jetzt die Zeit noch nicht abzusehen, in welcher der weite Weg zu diesem Ziel zurückgelegt werden kann.

Berlin, im April 1897.

Der Verfasser.

Inhalt.



Erster Abschnitt.

Grundthatsachen und Definitionen.

I. Capitel. Temperatur.

§ 1. Der Begriff „Wärme" entspringt aus derjenigen Sinnesempfindung, die uns bei der direkten Berührung eines Körpers unmittelbaren Aufschluss über den Unterschied zwischen Warm und Kalt liefert. Ein quantitatives, wissenschaftlich brauchbares Maass für den Wärmezustand eines Körpers lässt sich aber aus der unmittelbaren Empfindung, die nur qualitative und je nach den äusseren Umständen veränderliche Resultate ergibt, nicht ableiten. Man benutzt zu diesem Zweck eine andere Erscheinung, die erfahrungsgemäss bei allen Körpern gleichzeitig mit der Erwärmung auftritt, wenn der äussere Druck constant bleibt, und die den Vortheil einer genauen Messung darbietet: die Volumenänderung. Bei den meisten Substanzen ist mit der Erwärmung eine Volumenvergrösserung verbunden. Sonach lässt sich nicht blos durch Betastung, sondern auch durch eine rein mechanische Beobachtung, und zwar durch letzteres Mittel in viel feinerem Grade, entscheiden, ob ein Körper wärmer oder kälter wird. Auch lässt sich genau angeben, wenn ein Körper einen früher einmal innegehabten Wärmezustand wiederum einnimmt.

§ 2. Wenn zwei Körper, die sich sehr verschieden warm anfühlen, z. B. eine erhitzte Metallmasse und kaltes Wasser, in Berührung gebracht werden, so findet man immer, dass der wärmere sich abkühlt, der kältere sich erwärmt, bis zu einer gewissen Grenze, wo jede Veränderung aufhört. Dann sagt man mit einem aus der Mechanik übertragenen Sprachgebrauch: Die beiden Körper stehen im Wärmegleichgewicht. Ein solches Wärmegleichgewicht tritt erfahrungsgemäss schliesslich immer

ein, auch wenn nicht zwei, sondern beliebig viele verschieden warme Körper in beliebige wechselseitige Berührung miteinander gebracht werden. Hieraus folgt sogleich der wichtige Satz: Wenn ein Körper A mit zwei anderen Körpern B und C im Wärmegleichgewicht steht, so stehen auch B und C unter sich im Wärmegleichgewicht. Verbindet man nämlich die Körper A, B, C hintereinander zu einem Ringe, so dass jeder der drei Körper die beiden andern berührt, so besteht nach der Voraussetzung an den Berührungsstellen (AB) und (AC) Wärmegleichgewicht, folglich auch an der Stelle (BC); denn sonst würde überhaupt kein allgemeines Wärmegleichgewicht möglich sein, was der durch den vorigen Satz angegebenen Erfahrung widerspräche.

§ 3. Hierauf beruht die Möglichkeit, den Wärmezustand irgend zweier Körper B und C zu vergleichen, ohne sie direkt miteinander in Berührung zu bringen. Man bringt nämlich jeden einzeln mit dem als Messinstrument dienenden, zunächst beliebig ausgewählten Körper A zusammen (z. B. einem in ein enges Rohr ausmündenden Quecksilbervolumen) und kann so durch jedesmalige Beobachtung des Volumens von A entscheiden, ob B und C im Wärmegleichgewicht stehen oder nicht, bez. welcher von beiden Körpern der wärmere ist. Den Wärmezustand des Körpers A und somit auch jedes mit A im Wärmegleichgewicht befindlichen Körpers kann man einfach definiren durch das Volumen von A, oder auch, wie gewöhnlich, durch die Differenz des Volumens von A und desjenigen Volumens, welches der Körper A einnimmt, wenn er sich mit schmelzendem Eis unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet. Ist die Einheit dieser Volumendifferenz so gewählt, dass sie gleich 100 wird, wenn sich A mit dem Dampfe siedenden Wassers unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet, so heisst sie die Temperatur in Grad Celsius in Bezug auf den Körper A als thermometrische Substanz. Zwei Körper von gleicher Temperatur stehen also immer im Wärmegleichgewicht, und umgekehrt.

§ 4. Die Temperaturangaben zweier verschiedener thermometrischer Substanzen stimmen, ausser bei 0^0 und bei 100^0, im Allgemeinen niemals überein, weshalb in der bisherigen Definition der Temperatur noch eine grosse Willkühr herrscht. Dieselbe

kann hier nur bis zu einem gewissen Grade beseitigt werden, nämlich durch die Benutzung der Erfahrung, dass die verschiedenen Gase, besonders die schwer condensirbaren, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, als thermometrische Substanzen innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereichs eine fast vollkommene, für die meisten Messungen genügende Uebereinstimmung in den Temperaturangaben liefern. Ja noch mehr: auch die absolute Grösse der Ausdehnung ist bei allen diesen Gasen insofern die nämliche, als gleiche Volumina derselben sich bei gleichzeitiger Erwärmung immer um gleichviel ausdehnen, constanten äusseren Druck vorausgesetzt. Der Betrag dieser Ausdehnung ist für eine Erwärmung von 0^0 auf 1^0 etwa der 273te Theil des Volumens. Da nun endlich auch der Einfluss des äusseren Druckes auf das Volumen eines dieser Gase durch ein sehr einfaches Gesetz dargestellt wird, so ist der Schluss gestattet, dass diese Regelmässigkeiten auf einer besonders einfachen Constitution dieser Substanzen beruhen, und dass es daher rationell ist, die von ihnen angegebene gemeinschaftliche Temperatur als Temperatur schlechthin zu definiren. Es müssen also die Angaben aller anderen Thermometer auf das Gasthermometer (speziell Wasserstoffthermometer) reducirt werden.

§ 5. Bei Genauigkeitsanforderungen, für welche die Uebereinstimmung in den Angaben der verschiedenen Gasthermometer nicht genügt, bleibt die Willkühr in der Definition der Temperatur bestehen, da kein Grund vorliegt, ein bestimmtes Gas vor den anderen zu bevorzugen. Eine von den Eigenschaften einzelner Körper vollkommen unabhängige Definition der Temperatur, gültig für alle Wärme- und Kältegrade, wird erst möglich auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie (siehe unten § 160 ff.). Bis dahin wird daher nur von solchen Temperaturen die Rede sein, welche durch das Gasthermometer mit hinreichender Schärfe definirt sind.

§ 6. Wir beschäftigen uns im Folgenden vorwiegend mit homogenen isotropen Körpern von beliebiger Form, die im Innern gleichmässige Temperatur und Dichte besitzen und einem gleichmässigen überall senkrecht auf ihre Oberfläche wirkenden Druck unterworfen sind, folglich auch den nämlichen Druck nach Aussen hin ausüben. Von Oberflächenerscheinungen sehen wir dabei ab. Der Zustand eines solchen Körpers ist bestimmt durch

seine chemische Natur, seine Masse M, sein Volumen V und seine Temperatur t. Alle anderen Eigenschaften des Zustandes müssen also von den angegebenen in bestimmter Weise abhängig sein, vor Allem der Druck, welcher gleichmässig im ganzen Innern herrscht und ebenso nach Aussen hin wirkt. Der Druck p wird gemessen durch die Kraft, welche auf die Flächeneinheit der Oberfläche wirkt, also im C. G. S.-System durch Dynen pro Quadratcentimeter, wobei ein Dyn die Kraft ist, welche der Masse eines Gramm in einer Sekunde die Geschwindigkeit von einem Centimeter in der Sekunde ertheilt.

§ 7. In der Praxis misst man gewöhnlich den Druck in Atmosphären, und es soll daher hier der Werth einer Atmosphäre im absoluten C. G. S.-System berechnet werden. Der Druck einer Atmosphäre ist die Kraft, welche eine Quecksilbersäule von 0° Cels., 76 cm Höhe und 1 qcm Querschnitt durch ihre Schwere auf ihre Grundfläche ausübt, wenn sie an einem Orte mittlerer geogr. Breite aufgestellt ist. Der letzte Zusatz ist nothwendig, weil die durch die Erdanziehung bedingte Schwere sich mit dem Orte ändert. Das Volumen der Quecksilbersäule beträgt 76, ihre Masse, durch Multiplication des Volumens mit der Dichte des Quecksilbers bei 0°, $76 \cdot 13{,}596$; daher ihre Schwere, durch Multiplication der Masse mit der Beschleunigung der Schwere an einem Orte mittlerer Breite:

$$76 \cdot 13{,}596 \cdot 981 = 1\,013\,650 \; \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \text{ oder } \frac{\text{gr}}{\text{cm sec}^2}$$

Dies ist also der Druck einer Atmosphäre im absoluten C. G. S.-System. Würde man als Krafteinheit nicht das Dyn, sondern, wie es früher in der Mechanik üblich war, die Schwere eines Gramms in einem Orte mittlerer geogr. Breite benutzen, so würde der Druck einer Atmosphäre betragen: $76 \cdot 13{,}596 = 1033{,}3$.

§ 8. Da der Druck des betrachteten Körpers offenbar nur von seiner inneren Beschaffenheit, nicht aber von seiner äusseren Form und seiner Masse abhängt, so folgt, dass p ausser von der Temperatur nur von dem Verhältniss der Masse M zum Volumen V, d. h. von der Dichte, abhängt, bez. von dem umgekehrten Verhältniss, dem Volumen der Masseneinheit:

$$\frac{V}{M} = v$$

welches wir, wie üblich, als das spezifische Volumen des Körpers

bezeichnen. Es existirt also eine bestimmte, jeder Substanz eigenthümliche Beziehung,

$$p = f(v, t)$$

welche die Zustandsgleichung der Substanz genannt wird Die Funktion f besitzt für Gase stets positive, für flüssige und feste Körper unter Umständen auch negative Werthe.

§ 9. Ideale Gase. Am einfachsten gestaltet sich die Form der Zustandsgleichung für diejenigen Substanzen, welche wir oben § 4 zur Definition der Temperatur benutzt haben. Wird nämlich die Temperatur constant gehalten, so ist nach dem Gesetz von Boyle (Mariotte) das Produkt aus Druck und spezifischem Volumen constant:

$$p v = T \tag{1}$$

wobei T, ausser von der Natur des Gases, allein von der Temperatur t abhängt.

Wenn aber der Druck constant gehalten wird, so ist nach der Definition § 3 die Temperatur proportional der Differenz des jeweiligen Volumens v und des Volumens bei $0^0 : v_0$, d. h.

$$t = (v - v_0) P \tag{2}$$

worin P nur vom Druck p abhängt. Hierbei ist nach Gleichung (1)

$$p v_0 = T_0 \tag{3}$$

wenn T_0 den Werth bezeichnet, den die Temperaturfunktion T für $t = 0$ annimmt.

Endlich benutzen wir noch die ebenfalls schon oben, § 4, angeführte Erfahrung, dass der Betrag der Ausdehnung bei einer Erwärmung von 0^0 auf 1^0 für alle idealen Gase der nämliche Bruchtheil α (etwa $= \frac{1}{273}$) des Volumens bei 0^0 ist. (Gesetz von Gay Lussac). Setzt man also $t = 1$, so wird $v - v_0 = \alpha v_0$, und die Gleichung (2) geht über in:

$$1 = \alpha v_0 P \tag{4}$$

Durch Elimination von P, v_0 und v aus den Gleichungen (1), (2), (3), (4) ergibt sich die Temperaturfunktion:

$$T = T_0 (1 + \alpha t)$$

also lineär abhängig von der Temperatur, und die Zustandsgleichung (1) wird:

$$p = \frac{T_0}{v} (1 + \alpha t).$$

§ **10.** Diese Gleichung nimmt eine wesentlich einfachere Form an, wenn man den im § 3 willkührlich festgesetzten Nullpunkt der Temperatur um $\frac{1}{\alpha}$ Grad verlegt, indem man den Schmelzpunkt des Eises nicht $= 0^0$, sondern $= \frac{1}{\alpha}$ (etwa $= 273^0$) setzt. Schreibt man nämlich:

$$t + \frac{1}{\alpha} = \vartheta$$

(absolute Temperatur), und setzt zur Abkürzung die Constante $\alpha T_0 = C$, so wird die Zustandsgleichung:

$$p = \frac{C}{v} \cdot \vartheta = C \cdot \frac{M}{V} \cdot \vartheta \qquad (5)$$

Die Einführung der absoluten Temperatur kommt offenbar im Grunde darauf hinaus, dass man die Temperatur nicht, wie in § 3, durch eine Volumenänderung, sondern durch das Volumen selbst misst.

§ **11.** Die für die Natur eines idealen Gases charakteristische Constante C ist bestimmt, wenn man für irgend ein Werthenpaar von ϑ und p, z. B. 0^0 Cels. und Atmosphärendruck, das spezifische Volumen v des Gases kennt, und zwar verhalten sich offenbar für verschiedene Gase, bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen, die Werthe der Constanten C wie die spezifischen Volumina v, oder umgekehrt wie die Dichten $\frac{1}{v}$. Man kann also sagen: Bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen stehen die Dichten aller idealen Gase in unveränderlichen Verhältnissen. Man charakterisirt daher oft auch ein Gas durch das constante Verhältniss seiner Dichte zu der Dichte eines Normalgases bei demselben Druck und derselben Temperatur (spezifische Dichte in Bezug auf Luft oder auf Wasserstoff). Bei 0^0 Cels. ($\vartheta = 273$) und 1 Atmosphäre Druck ist die Dichte von:

Wasserstoff	0,00008988	$\frac{gr}{cm^3}$
Sauerstoff	0,0014291	
Stickstoff	0,0012507	
„Atmosphärischer" Stickstoff	0,0012571	
Luft	0,0012930	

woraus die entsprechenden Werthe von C in absolutem Maass leicht zu berechnen.

Durch die Zustandsgleichung einer Substanz lassen sich alle Fragen nach dem Verhalten der Substanz in Bezug auf beliebige Aenderungen der Temperatur, des Volumens und des Druckes vollständig beantworten.

§ **12. Verhalten bei constantem Druck.** (Isopiestische Aenderungen.) Ausdehnungscoefficient heisst das Verhältniss der Zunahme des Volumens bei Erwärmung um 1^0 zu dem Volumen bei 0^0 Cels. Für ein ideales Gas beträgt die Zunahme des Volumens bei Erwärmung um 1^0 nach der Zustandsgleichung (5) $\frac{CM}{p}$. Das Volumen bei 0^0 Cels. beträgt nach derselben Gleichung $\frac{CM}{p}\cdot 273$, also das Verhältniss beider, d. h. der Ausdehnungscoefficient des Gases: $\frac{1}{273} = \alpha$.

§ **13. Verhalten bei constantem Volumen.** (Isochorische oder isopyknische Aenderungen.) Spannungscoefficient heisst das Verhältniss der Zunahme des Druckes bei Erwärmung um 1^0 zu dem Druck bei 0^0 Cels. Für ein ideales Gas beträgt die Zunahme des Druckes bei Erwärmung um 1^0 nach der Zustandsgleichung (5) $\frac{CM}{V}$. Der Druck bei 0^0 Cels. beträgt $\frac{CM}{V}\cdot 273$, also das Verhältniss beider, d. h. der Spannungscoefficient des Gases: $\frac{1}{273}$, gleich dem Ausdehnungscoefficienten α.

§ **14. Verhalten bei constanter Temperatur.** (Isothermische Aenderungen.) Elasticitätscoefficient heisst das Verhältniss einer unendlich kleinen Zunahme des Druckes zu der dadurch bedingten Contraktion der Volumeneinheit. Für ein ideales Gas ist die Contraktion eines beliebigen Volumens V bei Zunahme des Druckes um dp nach der Zustandsgleichung (5)

$$-dV = \frac{CM\vartheta}{p^2}dp = \frac{V}{p}dp$$

Die Contraktion der Volumeneinheit also $-\frac{dV}{V} = \frac{dp}{p}$, und daher der Elasticitätscoefficient des Gases:

$$dp : \frac{dp}{p} = p, \quad \text{also gleich dem Druck.}$$

Der reciproke Werth des Elasticitätscoefficienten, nämlich das Verhältniss einer unendlich kleinen Contraktion der Volumeneinheit zu der entsprechenden Druckvermehrung, heisst Compressibilitätscoefficient.

§ 15. Die drei Coeffizienten, welche das Verhalten einer Substanz bei isopiestischen, isochorischen und isothermischen Aenderungen kennzeichnen, sind nicht unabhängig von einander, sondern, für jede beliebige Substanz, durch eine feste Beziehung verknüpft. Durch Differentiation der Zustandsgleichung ergibt sich nämlich allgemein:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta dv$$

wobei, wie üblich, der angefügte Index diejenige Variable bezeichnet, welche bei der Differentiation constant zu halten ist. Setzt man nun $dp = 0$, so erhält man die Bedingung, welche für eine isopiestische Aenderung zwischen den Differentialen $d\vartheta$ und dv gilt, also entsprechend geschrieben:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta} \tag{6}$$

Man kann daher für jeden Zustand einer Substanz eine der drei Grössen: Ausdehnungscoeffizient, Spannungscoeffizient, Compressibilitätscoeffizient, aus den beiden anderen berechnen. Nehmen wir z. B. Quecksilber bei 0^0 Cels. und Atmosphärendruck. Der Ausdehnungscoeffizient ist nach § 12

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \frac{1}{v_0} = 0{,}00018$$

Der Compressibilitätscoeffizient, bezogen auf Atmosphären, nach § 14

$$-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta \frac{1}{v_0} = 0{,}000003$$

Also nach (6) der Spannungscoeffizient (§ 13), bezogen auf Atmosphären:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p}{-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta} = \frac{0{,}000\,18}{0{,}000\,003} = 60$$

d. h. um Quecksilber bei der Erwärmung von 0^0 auf 1^0 auf constantem Volumen zu erhalten, bedarf es einer Druckzunahme von 60 Atmosphären.

§ 16. **Mischungen idealer Gase.** Wenn verschiedene beliebig grosse Quantitäten eines und desselben Gases von gleicher

Temperatur und gleichem Druck, welche Anfangs durch Scheidewände getrennt sind, mittelst plötzlicher Beseitigung derselben in Berührung gebracht werden, so ist und bleibt selbstverständlich das Volumen des gesammten Systems gleich der Summe der Einzelvolumina. Wenn aber die in Berührung gebrachten Gase verschiedener Natur sind, so zeigt die Erfahrung, dass auch dann, bei constant gehaltener gleichmässiger Temperatur und Druck, das Gesammtvolumen dauernd gleich der Summe der ursprünglichen Einzelvolumina bleibt, obwohl sich gleichzeitig ein langsamer Mischungsvorgang, die Diffusion, vollzieht, der erst dann sein Ende erreicht, wenn die Zusammensetzung der Mischung in jedem noch wahrnehmbaren Raumtheil überall die nämliche, d. h. die Mischung physikalisch homogen geworden ist.

§ 17. Man kann sich das entstandene Gemisch von vornherein in zweierlei Weise constituirt denken. Entweder könnte man annehmen, dass bei der Vermischung jedes einzelne Gas sich in unwahrnehmbar viele kleine Theile spaltet, deren jeder aber sein Volumen und seinen Druck unverändert beibehält, und dass diese kleinen Theile der verschiedenen Gase sich bei der Diffusion nebeneinandermengen, ohne sich gegenseitig zu durchdringen; dann hätte auch nach beendigter Diffusion jedes Gas noch sein altes Volumen (Partialvolumen) und alle Gase hätten denselben gemeinsamen Druck. Oder aber — und diese Auffassung wird sich weiterhin (§ 32) als die allein berechtigte erweisen — man kann annehmen, dass die Einzelgase sich auch in ihren kleinsten Volumtheilen verändern und durchdringen, dass also nach beendigter Diffusion jedes Einzelgas, soweit man überhaupt noch von einem solchen reden kann, das Volumen des ganzen Gemisches einnimmt und demzufolge unter einem geringeren Druck als früher steht. Man kann diesen Druck eines Einzelgases in der Mischung, seinen sog. Partialdruck, leicht berechnen.

§ 18. Bezeichnet man die einzelnen Gase durch angefügte Zahlenindices, während Temperatur ϑ und Druck p ohne Index gelassen werden, so ist vor Beginn der Diffusion nach der Zustandsgleichung (5):

$$p = \frac{C_1 M_1 \vartheta}{V_1}, \quad p = \frac{C_2 M_2 \vartheta}{V_2}, \quad \ldots$$

Das Gesammtvolumen:

$$V = V_1 + V_2 + \dots$$

bleibt nach § 16 durch die Diffusion unverändert. Da nun nach beendigter Diffusion jedem einzelnen Gas das ganze Volumen V zugeschrieben wird, so sind dann die Partialdrucke nach der Gleichung (5) und nach den letzten Gleichungen:

$$(7) \qquad p_1 = \frac{C_1 M_1 \vartheta}{V} = \frac{V_1}{V} p, \quad p_2 = \frac{C_2 M_2 \vartheta}{V} = \frac{V_2}{V} p, \quad \dots$$

Durch Addition ergiebt sich:

$$(8) \qquad p_1 + p_2 + \dots = \frac{V_1 + V_2 + \dots}{V} p = p$$

Das Gesetz von Dalton, welches besagt, dass in einer homogenen Gasmischung der Druck gleich ist der Summe der Partialdrucke aller einzelnen Gase. Gleichzeitig sieht man, dass

$$(9) \qquad p_1 : p_2 : \dots = V_1 : V_2 : \dots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \dots$$

d. h. die Partialdrucke der Einzelgase stehen in demselben Verhältniss wie die Volumina, welche die Gase vor der Diffusion hatten, bez. wie die Partialvolumina, welche die Gase nach der im § 17 zuerst geschilderten Auffassung in der Mischung einnehmen würden.

§ 19. Die Zustandsgleichung der Mischung lautet nach (8) und (7):

$$(10) \qquad p = (C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots) \frac{\vartheta}{V}$$

$$p = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M} \cdot \frac{M}{V} \cdot \vartheta$$

entspricht also ganz der Zustandsgleichung (5) eines idealen Gases, dessen charakteristische Constante ist:

$$(11) \qquad C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M_1 + M_2 + \dots}$$

Daher kann durch die Untersuchung der Zustandsgleichung niemals entschieden werden, ob ein ideales Gas chemisch einfach ist oder eine Mischung verschiedener chemisch einfacher Gase bildet.

§ 20. Die Zusammensetzung einer Gasmischung definirt man entweder durch die Verhältnisse der Massen $M_1, M_2 \dots$ oder durch die der Partialdrucke $p_1, p_2 \dots$ bez. Partialvolumina $V_1, V_2 \dots$ der Einzelgase. Je nachdem spricht man entweder

von Gewichtsprozenten oder von Volumenprozenten. Nehmen wir z. B. atmosphärische Luft, eine Mischung von Sauerstoff (1) und von „atmosphärischem" Stickstoff (2).

Das Verhältniss der Dichten von Sauerstoff, atmosphärischem Stickstoff und Luft ist nach § 11

$$0{,}0014291 : 0{,}0012571 : 0{,}0012930 = \frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2} : \frac{1}{C}.$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung (11)

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{M_1 + M_2}$$

berechnet sich hieraus das Verhältniss

$$M_1 : M_2 = 0{,}2998$$

d. h. 23,1 % Sauerstoff und 76,9 % Stickstoff nach Gewichtsprozenten. Ferner das Verhältniss

$$C_1 M_1 : C_2 M_2 = p_1 : p_2 = V_1 : V_2 = 0{,}2637$$

d. h. 20,9 % Sauerstoff und 79,1 % Stickstoff nach Volumenprozenten.

§ 21. **Zustandsgleichung anderer Substanzen.** Stellt schon für die bisher beispielsweise behandelten Substanzen die Zustandsgleichung idealer Gase nur eine, wenn auch bedeutende, Annäherung an die Wirklichkeit dar, so zeigen die anderen gasförmigen Körper, besonders diejenigen, die sich leicht condensiren lassen, und die daher früher in die besondere Klasse der Dämpfe zusammengefasst wurden, ein von den Eigenschaften idealer Gase deutlich abweichendes Verhalten, so dass für sie eine Modification der Zustandsgleichung eintreten muss. Dabei ist jedoch bemerkenswerth, dass die Abweichungen von dem Verhalten idealer Gase um so geringer auszufallen pflegen, je kleiner die Dichte genommen wird, weshalb man im Allgemeinen sagen kann, dass sich die gasförmigen Substanzen bei genügend geringer Dichte wie ideale Gase verhalten. Die Zustandsgleichung beliebiger Gase und Dämpfe wird sich also als eine Verallgemeinerung derjenigen für ideale Gase darstellen müssen, welche für grosse Werthe von v in die spezielle oben behandelte Form (5) übergeht.

§ 22. Von dem Sinn und der Grösse der Abweichungen von dem idealen Gaszustand kann man sich auf graphischem Wege eine Vorstellung verschaffen, und zwar auf verschiedene

Weise. Man kann z. B. eine isothermische Curve aufzeichnen, indem man für eine beliebige constant gehaltene Temperatur ϑ je zwei zusammengehörige Werthe von v und p als Abscisse und Ordinate eines Punktes in einer Ebene auffasst. Die Schaar aller Isothermen liefert ein vollständiges Bild der Zustandsgleichung. Je mehr nun sich das Verhalten des betrachteten Gases dem idealen nähert, um so enger schliessen sich die Isothermen an die gleichseitigen Hyperbeln an, welche die Coordinatenaxen zu Asymptoten haben. Denn für ein ideales Gas ist die Gleichung einer Isotherme: $p\,v =$ const. Die Abweichung von der Form dieser Hyperbel gibt also zugleich ein Maass für die Abweichung von dem idealen Gaszustand.

§ 23. Augenscheinlicher noch werden diese Abweichungen, wenn man die Isotherme in der Art zeichnet, dass nicht p, sondern das Produkt $p\,v$ als Ordinate, und als Abscisse etwa p erscheint. Für ein ideales Gas sind dann die Isothermen offenbar gerade, der Abscissenachse parallele Linien. Für die wirklichen Gase zeigt nun eine solche Linie ein allerdings flach verlaufendes Minimum, dessen Lage und Betrag natürlich von der Temperatur und von der Natur des Gases abhängt. Für kleinere Drucke (links vom Minimum) nimmt also das Volumen mit steigendem Druck schneller, für höhere Drucke (rechts vom Minimum) nimmt es mit steigendem Druck langsamer ab als bei idealen Gasen. Im Minimum selber ist die Compressibilität gerade die eines idealen Gases. Beim Wasserstoff liegt das Minimum sehr weit links, und konnte bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.

§ 24. Die erste auch für den flüssigen Zustand brauchbare analytische Formulirung der verallgemeinerten Zustandsgleichung rührt her von VAN DER WAALS, der zugleich auch eine physikalische Erklärung für die Abweichungen vom idealen Gaszustand, vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus, gegeben hat. Da wir uns hier von den Voraussetzungen der kinetischen Theorie frei halten wollen, haben wir es nur mit der VAN DER WAALS'schen Formel selber, als einem angenäherten Ausdruck der Thatsachen, zu thun. Sie lautet:

$$p = \frac{R\,\vartheta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

wobei R, a und b Constante sind, die von der Natur der Substanz abhängen. Für grosse v geht die Gleichung in der That in die

eines idealen Gases über; für kleine v und entsprechende ϑ stellt sie die Zustandsgleichung der tropfbar flüssigen Substanz dar.

Wenn der Druck p in Atmosphären ausgedrückt und das spezifische Volumen v für $\vartheta = 273$ und $p = 1$ gleich 1 gesetzt wird, so ist nach VAN DER WAALS für Kohlensäure:

$$R = 0{,}00369 \qquad a = 0{,}00874 \qquad b = 0{,}0023.$$

Da das Volumen von 1 gr. Kohlensäure bei 0° Cels. und Atmosphärendruck 505 ccm beträgt, so hat man die aus der Formel sich ergebenden Werthe von v noch mit 505 zu multipliciren, um die spezifischen Volumina in absolutem Maasse zu erhalten.

§ 25. Da die VAN DER WAALS'sche Formel sich als nicht vollständig exakt herausgestellt hat, so ist sie von CLAUSIUS durch Einführung einer weiteren Constanten einer Ergänzung unterzogen worden. Die CLAUSIUS'sche Formel lautet:

$$p = \frac{R\vartheta}{v-a} - \frac{c}{\vartheta(v+b)^2} \qquad (12)$$

Auch diese Formel ergibt für grosse v die Zustandsgleichung eines idealen Gases. In denselben Einheiten wie oben ist nach CLAUSIUS für Kohlensäure:

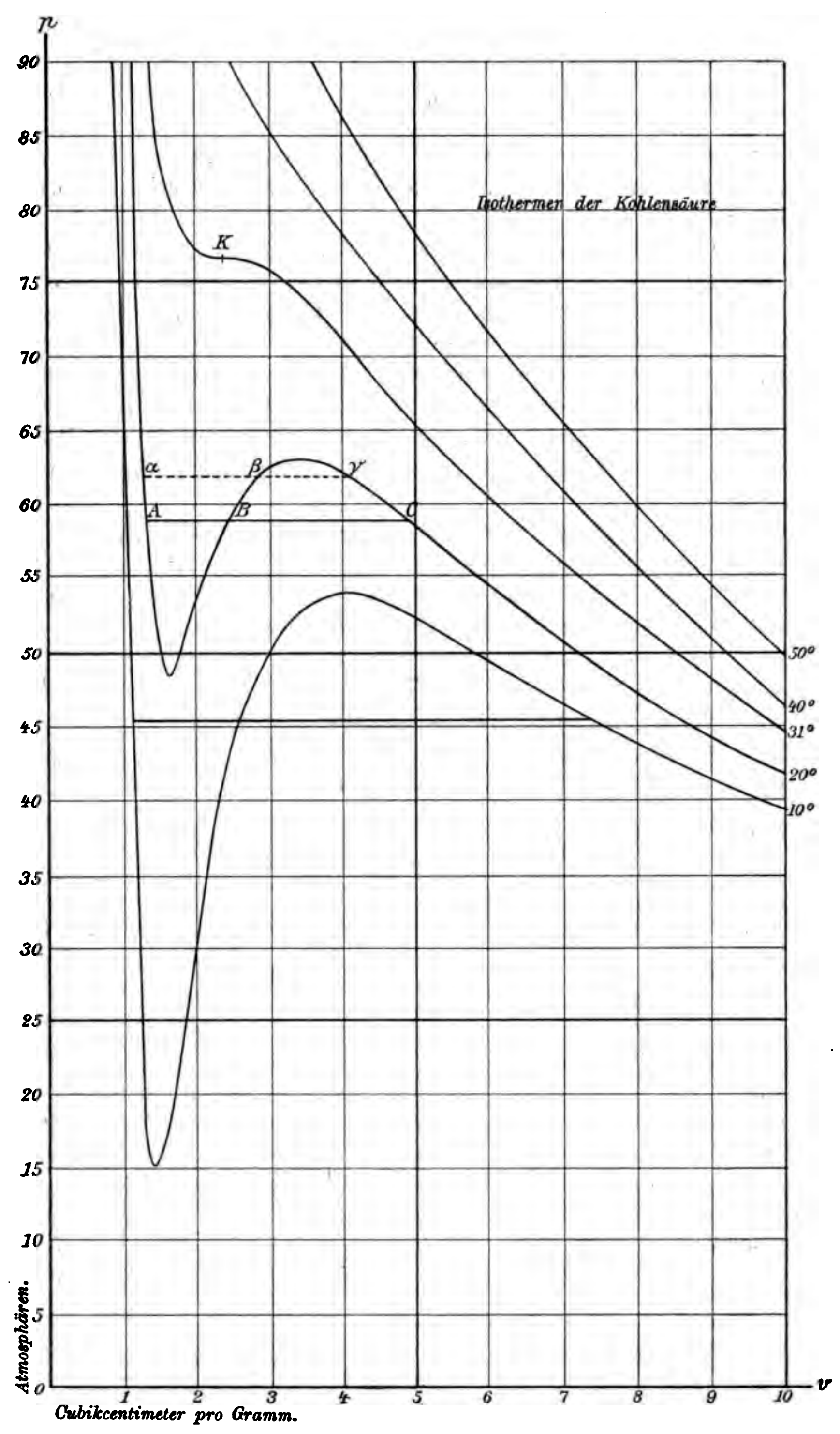
$$R = 0{,}003688 \qquad a = 0{,}000843 \qquad b = 0{,}000977 \qquad c = 2{,}0935.$$

Die ANDREWS'schen Beobachtungen über die Compressibilität gasförmiger und flüssiger Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen werden durch die letzte Formel ziemlich befriedigend dargestellt.

§ 26. Wenn man die Schaar der Isothermen, wie sie durch die CLAUSIUS'sche Formel für Kohlensäure dargestellt werden, aufzeichnet, indem man für je einen constant gehaltenen Werth der Temperatur die Werthe von v als Abscissen, die von p als Ordinaten der Punkte einer Curve aufträgt, so erhält man ein eigenthümliches, in Fig. 1 versinnlichtes Bild.[1])

Für hohe Temperaturen erscheinen gleichseitige Hyperbeln, wie auch aus der Zustandsgleichung (12) zu erkennen; im Allgemeinen aber ist eine Isotherme eine Curve 3. Grades, da einem bestimmten Werth von p im Allgemeinen 3 Werthe von

[1]) Die Berechnung und Zeichnung der Curven ist nach der CLAUSIUSschen Zustandsgleichung von Herrn Dr. RICHARD APT ausgeführt worden.



p
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
Atmosphären.
Isothermen der Kohlensäure
K
α
β
γ
A
B
C
50°
40°
31°
20°
10°
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
v
Cubikcentimeter pro Gramm.

Fig. 1.

v entsprechen. Mithin wird eine Isotherme im Allgemeinen in 3 Punkten von einer der Abscissenaxe parallelen Geraden geschnitten. Zwei derselben können aber imaginär sein, wie das für grosse Werthe von ϑ thatsächlich zutrifft. Für hohe Temperaturen gibt es also bei gegebenem Druck nur ein einziges reelles Volumen, während für tiefere Temperaturen einem bestimmten Werth des Druckes 3 reelle Werthe des Volumens entsprechen können. Von diesen 3 Werthen, die in der Figur beispielsweise durch die Punkte α, β, γ dargestellt sind, können nur der kleinste (α) und der grösste (γ) einen stabilen, in der Natur herstellbaren, Zustand der Substanz bedeuten. Denn für den mittleren (β) steigt offenbar auf der Isotherme der Druck mit wachsendem Volumen an, die Compressibilität ist also negativ. Ein derartiger Zustand hat daher zunächst nur theoretische Bedeutung.

§ 27. Der Punkt α entspricht der flüssigen, der Punkt γ der gasförmigen Kohlensäure bei der Temperatur der Isotherme und bei dem Druck der Geraden $\alpha\beta\gamma$. Doch ist im Allgemeinen auch von diesen beiden Zuständen nur einer stabil (in der Fig. der Zustand α). Denn wenn man gasförmige Kohlensäure, die etwa in einen Cylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen ist, comprimirt und dabei die Temperatur der betrachteten Isotherme (in der Fig. 20°) constant aufrecht erhält, so werden die aufeinanderfolgenden Zustände zunächst durch die ganz rechts gelegenen Punkte der Isotherme bezeichnet. Mit Verkleinerung des Volumens rückt der den Zustand bezeichnende Punkt auf der Isotherme immer weiter nach links, bis er eine bestimmte Stelle C erreicht. Bei weiterer isothermer Compression der Substanz rückt nun der Punkt über diese Stelle nicht hinaus, sondern die Substanz condensirt sich zum Theil, d. h. sie spaltet sich in einen flüssigen und einen gasförmigen Theil, die selbstverständlich gemeinschaftlichen Druck und gemeinschaftliche Temperatur besitzen. Der Zustand des gasförmigen Theils wird bei fortschreitender Compression nach wie vor immer durch den Punkt C, der des flüssigen Theils daher durch den Punkt A der nämlichen Isotherme charakterisirt. C heisst der Sättigungspunkt der gasförmigen Kohlensäure. Bei dem ganzen isothermischen Compressionsvorgang besteht die einzige Aenderung darin, dass sich immer mehr Dampf nieder-

schlägt, während die inneren Zustände der beiden Theile der Substanz (Druck, Temperatur, spezifische Volumina) während des ganzen Condensationsprozesses immer durch die nämlichen Punkte A und C dargestellt werden. Schliesslich, wenn aller Dampf condensirt ist, befindet sich die ganze Substanz im flüssigen Zustand A, verhält sich also nun wieder homogen. Die weitere isothermische Compression ergibt dann wieder Zunahme der Dichtigkeit und Steigerung des Druckes längs der Isotherme, wobei auch der Punkt α der Fig. überschritten wird. Auf dieser Seite ist, wie aus der Fig. zu erkennen, die Isotherme viel steiler als auf der andern, d. h. die Compressibilität viel geringer. Bisweilen gelingt es bei der Compression eines Dampfes, die Isotherme über den Punkt C hinaus nach γ hin eine Strecke weit zu verfolgen und sogenannten übersättigten Dampf herzustellen. Man erhält aber dann nur mehr oder weniger labile Gleichgewichtszustände, wie sich daraus zu erkennen gibt, dass bei minimalen Störungen des Gleichgewichts eine plötzliche Condensation, also ein sprungweiser Uebergang in den stabilen Zustand erfolgen kann. Immerhin erhält durch das Studium der übersättigten Dämpfe auch das theoretische Stück der Isotherme zum Theil eine unmittelbare Bedeutung.

§ 28. Nach dem Gesagten besitzt jede Isotherme, die für gewisse Werthe von p 3 reelle Volumina zulässt, zwei bestimmte Stellen A und C, die den Zustand der Sättigung angeben. Ihre Lage lässt sich aus der Zeichnung der Isotherme nicht ohne weiteres ersehen. Doch führen die Sätze der Thermodynamik zu einer einfachen Construktion dieser Punkte, die im vierten Abschnitt (§ 172) abgeleitet werden wird. Je höher die Temperatur genommen wird, um so mehr schrumpft das Gebiet der Geraden zusammen, welche die Isothermen in 3 reellen Punkten schneiden, und um so näher rücken sich diese 3 Punkte. Den Uebergang zu den hyperbelähnlichen Isothermen, welche von jeder zur Abscissenaxe Parallelen nur in 1 Punkt geschnitten werden, bildet eine bestimmte Isotherme, für welche jene 3 Schnittpunkte in einen einzigen zusammenfallen. Dieser Punkt stellt also einen Wendepunkt der Isotherme vor, in welchem die Tangente der Curve parallel der Abscissenaxe verläuft. Es ist der kritische Punkt K der Substanz (s. Fig.), er bezeichnet die kritische Temperatur, das kritische spezifische Volumen, und

den kritischen Druck; für ihn wird der gesättigte Dampf mit seinem Niederschlag identisch. Oberhalb der kritischen Temperatur und oberhalb des kritischen Druckes gibt es überhaupt keine Condensation, wie leicht aus der Fig. zu ersehen. Daher mussten alle Versuche scheitern, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu condensiren, solange die Temperatur nicht unter die kritische Temperatur, die bei diesen Substanzen sehr tief liegt, erniedrigt wurde.

§ 29. Man sieht aus der Fig. 1 auch, dass es garkeine bestimmte Grenze gibt zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustand, da man leicht aus dem Bereich der entschieden gasförmigen Zustände, z. B. vom Punkte C aus, auf einer Curve, die um den kritischen Punkt oben herumführt, in das Gebiet der entschieden flüssigen Zustände, z. B. nach A kommen kann, ohne irgendwo einen gesättigten Zustand zu überschreiten. Man erwärme z. B. den Dampf bei constantem Volumen über die kritische Temperatur hinaus und kühle ihn hierauf bei constant gehaltenem Drucke bis unter das kritische Volumen ab. Dann tritt niemals Condensation ein, und doch befindet man sich schliesslich im Gebiet der unzweifelhaft flüssigen Zustände. Die frühere principielle Unterscheidung zwischen Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen muss daher als nicht mehr durchführbar fallen gelassen werden.

Auch der in neuerer Zeit gemachte Vorschlag, diejenigen Zustände, welche einer höheren Temperatur als der kritischen angehören, als gasförmig, die übrigen dagegen als dampfförmig oder flüssig zu bezeichnen, je nachdem sie in der Fig. 1 rechts oder links von den theoretischen Gebieten liegen, hat gewisse Unzuträglichkeiten im Gefolge, da hiedurch namentlich eine Grenze einerseits zwischen Flüssigkeit und Gas, andrerseits zwischen Dampf und Gas festgesetzt wird, die keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat. Denn das Ueberschreiten der kritischen Temperatur bei einem anderen als dem kritischen Druck unterscheidet sich in keiner wesentlichen Hinsicht von dem Ueberschreiten irgend einer anderen Temperatur.

§ 30. Der kritische Punkt lässt sich leicht aus der allgemeinen Zustandsgleichung berechnen. Denn für ihn gelten nach § 28 die Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta = 0,$$

von denen die erste besagt, dass die Tangente der Isotherme in K parallel der Abscissenaxe verläuft, die zweite, dass die Isotherme in K einen Wendepunkt besitzt. Legt man die CLAUSIUS'sche Zustandsgleichung (12) zu Grunde, so ergibt sich hienach für den kritischen Punkt:

$$\vartheta^2 = \frac{8c}{27(a+b)R}, \quad p^2 = \frac{cR}{216(a+b)^3}, \quad v = 3a + 2b$$

also für Kohlensäure nach den mitgetheilten Zahlen:

$$\vartheta = 304 = 273^0 + 31^0, \quad p = 77 \text{ Atm.}, \quad v = 2{,}27 \frac{\text{ccm}}{\text{gr}}.$$

Qualitativ gelten für jede Substanz dieselben Gesetzmässigkeiten wie für Kohlensäure, aber die Werthe der Constanten sind sehr verschieden.

§ 31. Auch bezüglich des Uebergangs aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand lassen sich genau dieselben Betrachtungen anstellen, wie für den aus dem gasförmigen in den flüssigen, auch hier kann man das System der Isothermen zeichnen, und auch hier würde man wahrscheinlich, wenn die Hilfsmittel der experimentellen Forschung so weit reichten, sowohl „theoretische" Gebiete der Isothermen als auch einen kritischen Punkt constatiren können, dessen Umgehung einen continuirlichen Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand ermöglicht. In der That gibt es ja gewisse Substanzen, die schon unter gewöhnlichem Druck beim Erwärmen ohne jeden erkennbaren Sprung aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, wie z. B. Pech, während wieder bei anderen Substanzen einer bestimmten Temperatur ein ganz bestimmter Schmelzdruck (oder Erstarrungsdruck) entspricht, bei welchem sich die Substanz in zwei differente Aggregatzustände spaltet; doch ist der Schmelzdruck mit der Temperatur ausserordentlich viel stärker veränderlich als der Druck des gesättigten Dampfes. Für die physikalische Berechtigung der geschilderten Auffassung sprechen besonders die Versuche von BARUS und die von SPRING, bei denen die Drucke innerhalb weiter Grenzen variirt wurden.

Die vollkommenste Zustandsgleichung wäre eine solche, welche zugleich den gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand umfasste. Die Aufstellung derselben ist aber bis jetzt für keine Substanz versucht worden.

§ 32. Mischungen verschiedener Substanzen. Während sich die Zustandsgleichung einer Mischung idealer Gase, wie wir in § 19 sahen, in einfacher Weise auf die der einzelnen Componenten zurückführen lässt, ist das bei Mischungen beliebiger Substanzen im Allgemeinen nicht mehr der Fall. Nur bei Gasen und Dämpfen gilt, wenigstens mit grosser Annäherung, das DALTON'sche Gesetz, dass der Gesammtdruck einer Mischung gleich ist der Summe der Einzeldrucke, welche jedes Gas (oder Dampf) ausüben würde, wenn es allein bei derselben Temperatur das ganze Volumen ausfüllte. Dieser Satz gestattet es offenbar, die Zustandsgleichung einer beliebigen Gasmischung anzugeben, falls die der einzelnen Gase bekannt ist, er liefert ausserdem auch die Entscheidung der oben § 17 unbeantwortet gelassenen Frage, ob man den einzelnen Gasen in einer Mischung gemeinsamen Druck und verschiedene Volumina, oder ob man ihnen gemeinsames Volumen und verschiedenen Druck zuschreiben muss. Dass die letztere Auffassung die allein zulässige ist, folgt aus der Betrachtung eines Dampfes, der sich weit von dem idealen Gaszustand entfernt: Nehmen wir z. B. eine Mischung atmosphärischer Luft und Wasserdampf bei 0° Cels. unter Atmosphärendruck, so kann man den Wasserdampf unmöglich als unter dem Druck einer Atmosphäre befindlich annehmen, weil Wasserdampf bei 0° Cels. unter diesem Druck nicht existirt. Es bleibt also nur übrig, der Luft und dem Wasserdampf ein gemeinsames Volumen (dasjenige der Mischung) und verschiedene Drucke (Partialdrucke) zuzuschreiben.

Für Mischungen fester und flüssiger Substanzen ist kein allgemein gültiges Gesetz bekannt, welches die Zustandsgleichung auf diejenige der einzelnen Substanzen zurückführt.

II. Capitel. Molekulargewicht.

§ 33. Es ist im Bisherigen immer nur von solchen Zustandsänderungen die Rede gewesen, welche allein die Temperatur, den Druck und die Dichte betreffen, dagegen die chemische Natur des betr. Stoffes oder der Mischung ganz unberührt lassen. Es kommt aber auch häufig, — und viel häufiger, als man früher annahm — vor, dass durch eine Aenderung der Temperatur oder des Druckes auch die chemische Beschaffenheit

einer Substanz geändert wird. Dass auch vom thermodynamischen Standpunkt aus ein principieller Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Aenderungen einer Substanz, der einen continuirlichen Uebergang von den einen zu den andern ausschliesst, constatirt werden muss, ist im Lauf der neuern Entwicklung der Thermodynamik immer deutlicher hervorgetreten (vgl. § 42f. und § 238), wenn es sich auch bis jetzt als unmöglich gezeigt hat, ein für alle Fälle geeignetes praktisches Unterscheidungsmerkmal aufzustellen. Denn wie auffallend auch oft die chemischen Aenderungen sich von den physikalischen abheben, entweder durch die Plötzlichkeit und Heftigkeit ihres Verlaufes oder durch irgendwelche augenfällige Discontinuitäten (Wärmeerzeugung, Aenderungen der Farbe und anderer Eigenschaften), so gibt es doch andererseits zahlreiche Prozesse unzweifelhaft chemischer Natur, z. B. Dissociationsvorgänge, die sich vollkommen stetig und verhältnissmässig langsam abspielen. Es wird eine der nächsten Hauptaufgaben der physikalischen Chemie sein, diesen principiellen Unterschied immer klarer herauszuarbeiten.

§ 34. Die Erfahrung lehrt, dass alle chemischen Umsetzungen nach constanten Gewichtsverhältnissen erfolgen. Daher kann man als charakteristischen Ausdruck für die Natur einer chemisch homogenen Substanz, sei sie ein Element oder eine Verbindung, eine Gewichts- (richtiger Massen-) Grösse benutzen: das Aequivalentgewicht. Für irgend ein bestimmtes Element setzt man das Aequivalentgewicht willkührlich fest, z. B. für Wasserstoff = 1 gr, und findet dann für ein anderes Element, z. B. Sauerstoff, das zugehörige Aequivalentgewicht als diejenige Gewichtsmenge, welche sich mit 1 gr Wasserstoff verbindet. Die Gewichtsmenge der Verbindung ist dann zugleich auch das Aequivalentgewicht derselben. So fortschreitend gelangt man leicht zu Werthen des Aequivalentgewichts für alle chemisch homogenen Stoffe, auch für solche Elemente, die sich garnicht direkt mit Wasserstoff verbinden, da immer eine Anzahl von Elementen aufgefunden werden kann, welche sich sowohl mit dem fraglichen Element als auch mit Wasserstoff verbinden und so den Uebergang zwischen beiden vermitteln.

Das Gesammtgewicht eines Körpers, dividirt durch sein Aequivalentgewicht, heisst die im Körper enthaltene Zahl der

Aequivalente. Daher kann man auch sagen: Bei jeder chemischen Umsetzung reagiren gleichviel Aequivalente der verschiedenen Stoffe aufeinander.

§ 35. Indessen leidet diese Definition an einem Mangel. Denn zwei Elemente können häufig mehr als eine einzige Verbindung mit einander eingehen, und dadurch wird die Grösse des Aequivalentgewichts mehrdeutig. Doch zeigt die Erfahrung, dass in einem solchen Falle die verschiedenen möglichen Gewichtsverhältnisse immer einfache Multipla oder Submultipla eines bestimmten Verhältnisses sind. Daher reducirt sich die Vieldeutigkeit in dem Werth des Aequivalentgewichts auf einen einfachen ganzzahligen Faktor im Zähler oder Nenner dieser Grösse, und man muss den Schlusssatz des vorigen Paragraphen, dass gleichviel Aequivalente aufeinander reagiren, dahin verallgemeinern, dass die Aequivalente nach einfachen Zahlenverhältnissen aufeinander reagiren. So z. B. verbinden sich 16 Gewichtstheile Sauerstoff mit 28 Gewichtstheilen Stickstoff zu Stickstoffoxydul, oder mit 14 Theilen zu Stickstoffoxyd, oder mit $9\frac{1}{3}$ Theilen zu Salpetrigsäureanhydrid, oder mit 7 Theilen zu Untersalpetersäure, oder mit $5\frac{3}{5}$ Theilen zu Salpetersäureanhydrid, so dass man, wenn das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs zu 16 angenommen wird, dem Stickstoff jede beliebige der obigen Zahlen als Aequivalentgewicht zuschreiben kann. Dieselben stehen aber in einfachen rationalen Verhältnissen, da

$$28 : 14 : 9\tfrac{1}{3} : 7 : 5\tfrac{3}{5} = 60 : 30 : 20 : 15 : 12 .$$

§ 36. Die durch die letzte Zahlenreihe illustrirte Unbestimmtheit in der Definition der für den Stickstoff charakteristischen Gewichtsgrösse wird nun dadurch beseitigt, dass man aus ihr eine bestimmte Zahl herausgreift und sie als Molekulargewicht des Stickstoffs bezeichnet. In der Definition des Molekulargewichts als einer ganz bestimmten, nur von dem eigenen Zustand einer Substanz abhängigen, von etwaigen chemischen Umsetzungen mit anderen Stoffen aber unabhängigen Grösse, liegt eine der wichtigsten und fruchtbarsten Errungenschaften, welche die theoretische Chemie aufzuweisen hat. Dieselbe lässt sich allerdings bis jetzt nur für spezielle Fälle exakt aussprechen, nämlich für ideale Gase und für verdünnte Lösungen. Da der letztere Fall sich, wie in der Folge gezeigt werden wird,

mittelst der Thermodynamik als durch den ersten mitbestimmt darstellen lässt, so haben wir es hier nur mit jenem zu thun.

Die Definition des Molekulargewichts für ein chemisch homogenes ideales Gas wird ermöglicht durch den weiteren Erfahrungssatz, dass die idealen Gase sich nicht nur, wie überhaupt alle Stoffe, nach einfachen Aequivalentzahlen, sondern auch, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck genommen, nach einfachen Volumenverhältnissen verbinden (GAY LUSSAC). Daraus folgt sogleich, dass die in gleichen Volumina verschiedener Gase enthaltenen Aequivalentzahlen in einfachen Verhältnissen stehen. Die Werthe dieser Verhältnisse schwanken aber, gemäss der beschriebenen Willkühr in der Wahl des Aequivalentgewichts. Die Willkühr wird aber beseitigt durch die Definition des Molekulargewichts. Setzt man nämlich diese Verhältnisse allgemein $= 1$, d. h. stellt man die Bedingung auf, dass die Zahlen der in gleichen Gasvolumina enthaltenen Aequivalente einander gleich sind, so trifft man damit eine spezielle Auswahl unter den verschiedenen Möglichkeiten und erhält so ein bestimmtes Aequivalentgewicht für jedes Gas, das nun als Molekulargewicht des Gases bezeichnet wird, und ebenso für eine gegebene Gasmenge durch Division des Gesammtgewichts durch das Molekulargewicht eine bestimmte Aequivalentzahl, welche die Anzahl der in der Gasmenge enthaltenen Moleküle genannt wird. In gleichen Volumina besitzen also alle idealen Gase gleichviel Moleküle (AVOGADRO). Daher werden in chemisch homogenen Gasen die Verhältnisse der Molekulargewichte direkt durch die in gleichen Volumina enthaltenen Massen, d. h. durch die Dichten, gegeben. Das Verhältniss der Dichten ist gleich dem Verhältniss der Molekulargewichte.

§ 37. Setzt man das Molekulargewicht des Wasserstoffs $= m_0$, so ist mithin das Molekulargewicht irgend eines chemisch homogenen Gases gleich dem Produkte von m_0 und der spezifischen Dichte des Gases, bezogen auf Wasserstoff (§ 11). Folgende Tabelle enthält für einige Gase die spezifischen Dichten, bezogen auf Wasserstoff, und das Molekulargewicht.

	Spezifische Dichte	Molekulargewicht.
Wasserstoff	1	m_0
Sauerstoff	16	$16\ m_0$
Stickstoff	14	$14\ m_0$
Wasserdampf	9	$9\ m_0$
Ammoniak	8,5	$8,5\ m_0$

Da nun Wasserdampf sich aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zusammensetzt, so besteht das Molekül 9 m_0 des Wasserdampfes nothwendig aus m_0 Gewichtstheilen Wasserstoff und 8 m_0 Gewichtstheilen Sauerstoff, d. h. nach der Tabelle aus einem Molekül Wasserstoff und einem halben Molekül Sauerstoff. Da ferner Ammoniak sich nach der Analyse aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und $4^2/_3$ Gewichtstheilen Stickstoff zusammensetzt, so besteht das Molekül 8,5 m_0 des Ammoniak nothwendig aus 1,5 m_0 Gewichtstheilen Wasserstoff und aus 7 m_0 Gewichtstheilen Stickstoff, d. h. nach der Tabelle aus $1^1/_2$ Molekülen Wasserstoff und einem halben Molekül Stickstoff. In derselben Weise fortfahrend kann man auf Grund des Avogadro'schen Gesetzes für jedes chemisch homogene Gas, dessen Dichte und chemische Zusammensetzung bekannt ist, den Aufbau des Moleküls aus den Molekülen der Elemente in ganz bestimmten Zahlen angeben.

§ 38. Die kleinste Gewichtsmenge eines chemisch einfachen Stoffes, welche in den Molekülen der Verbindungen des Stoffes vorkommt, nennt man ein Atom. Daher heisst ein halbes Molekül Wasserstoff ein Atom Wasserstoff: H, ebenso ein halbes Molekül Sauerstoff ein Atom Sauerstoff: O, und ein halbes Molekül Stickstoff ein Atom Stickstoff: N. Das Molekül jedes dieser Elemente besteht also aus zwei Atomen: H_2, O_2 und N_2. Bei Quecksilber z. B. dagegen ist das Atom gleich dem ganzen Molekül, weil in den Molekülen der Quecksilberverbindungen immer nur ganze Moleküle des Quecksilberdampfes vorkommen. Setzt man, wie üblich, das Atomgewicht des Wasserstoffs $H = 1$, so ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs $H_2 = 2 = m_0$, und die Molekulargewichte der obigen Tabelle werden:

Wasserstoff	$2 = H_2$
Sauerstoff	$32 = O_2$
Stickstoff	$28 = N_2$
Wasserdampf	$18 = H_2O$
Ammoniak	$17 = H_3N$

§ 39. Allgemein ist also das Molekulargewicht eines chemisch homogenen Gases gleich seiner doppelten spezifischen Dichte, bezogen auf Wasserstoff. Umgekehrt lässt sich, wenn das Molekulargewicht m eines Gases bekannt ist, seine spezifische Dichte und somit auch die Constante C in der Zustandsgleichung

(5) angeben. Bezeichnet man die auf Wasserstoff bezüglichen Grössen mit dem Index 0, so ist bei beliebiger Temperatur und Druck für Wasserstoff:

$$p = \frac{C_0 \vartheta}{v_0},$$

für ein anderes Gas bei derselben Temperatur und demselben Druck:

$$p = \frac{C \vartheta}{v}.$$

Daher:

$$C : C_0 = \frac{1}{v_0} : \frac{1}{v} = m_0 : m.$$

(13) Folglich: $$C = \frac{m_0 C_0}{m}.$$

Nun ist $m_0 = 2$, während die Constante C_0 sich aus der Dichte des Wasserstoffs bei 0° Cels. und Atmosphärendruck (§ 11) berechnet. Denn hierfür ist:

$$\frac{1}{v_0} = 0{,}00008988$$

$$p = 1013650 \quad (\S\ 7)$$

$$\vartheta = 273.$$

Mithin

$$C_0 = \frac{p v_0}{\vartheta}$$ und nach (13)

$$C = \frac{m_0}{m} \frac{p v_0}{\vartheta}$$

oder:

$$C = \frac{2 \cdot 1013650}{m \cdot 273 \cdot 0{,}00008988} = \frac{82600000}{m}.$$

Setzt man zur Abkürzung die Zahl

$$82\,600\,000 = R,$$

so ist die allgemeine Zustandsgleichung eines idealen chemisch homogenen Gases mit dem Molekulargewicht m:

(14) $$p = \frac{R}{m} \cdot \frac{\vartheta}{v},$$

worin R von der Natur des Gases unabhängig ist und daher gewöhnlich als die absolute Gasconstante bezeichnet wird. Mit Hülfe von R kann man also auch das Molekulargewicht m direkt aus der Zustandsgleichung ableiten, da

(15) $$m = \frac{R}{C}.$$

Führt man in (14) statt des spezifischen Volumens v die Masse M und das Volumen V ein, so ergibt sich:

$$V = \frac{R\vartheta}{p} \cdot \frac{M}{m}.$$

Nun ist aber $\frac{M}{m}$ die Zahl der im Gase enthaltenen Moleküle:

$$\frac{M}{m} = n$$

folglich $$V = \frac{R\vartheta}{p} \cdot n$$

d. h. das Volumen eines Gases bei bestimmtem Druck und Temperatur hängt nur von der Anzahl der darin enthaltenen Moleküle, im Uebrigen aber garnicht von der Natur des Gases ab.

§ 40. In einer Mischung von chemisch homogenen Gasen mit den Molekulargewichten $m_1, m_2, \ldots$ ist nach (9) das Verhältniss der Partialdrucke:

$$p_1 : p_2 : \ldots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \ldots$$

Da aber nach (15):

$$C_1 = \frac{R}{m_1}, \; C_2 = \frac{R}{m_2}, \ldots$$

so ist dies Verhältniss:

$$p_1 : p_2 : \ldots = \frac{M_1}{m_1} : \frac{M_2}{m_2} : \ldots = n_1 : n_2 : \ldots$$

d. h. das Verhältniss der Partialdrucke gibt zugleich das Verhältniss der in der Mischung enthaltenen Molekülzahlen $n_1, n_2, \ldots$ an. Ferner ist nach (10)

$$V = \frac{(C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots)\vartheta}{p}$$

$$V = \frac{R\vartheta}{p}\left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \ldots\right)$$

$$V = \frac{R\vartheta}{p}\left(n_1 + n_2 + \ldots\right) = \frac{R\vartheta}{p} \cdot n \qquad (16)$$

d. h. das Volumen der Mischung bestimmt sich aus der Gesammtzahl n der in der Mischung enthaltenen Moleküle genau ebenso wie bei einem chemisch homogenen Gas.

§ 41. Dagegen kann man offenbar nicht von einem Molekulargewicht der Mischung sprechen, sondern höchstens von einem „scheinbaren" Molekulargewicht, indem man darunter das-

jenige Molekulargewicht versteht, welches ein chemisch homogenes Gas haben würde, wenn es in derselben Masse dieselbe Molekülzahl wie die Mischung enthielte. Bezeichnen wir das scheinbare Molekulargewicht mit m, so ist die Molekülzahl

$$\frac{M_1 + M_2 + \ldots}{m} = \frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \ldots$$

folglich

$$m = \frac{M_1 + M_2 + \ldots}{\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \ldots}$$

Daraus berechnet sich z. B. das scheinbare Molekulargewicht der Luft folgendermassen. Da $m_1 = O_2 = 32$, $m_2 = N_2 = 28$, $M_1 : M_2 = 0{,}3$ nach § 20, so ist

$$m = \frac{0{,}3 + 1}{\frac{0{,}3}{32} + \frac{1}{28}} = 28{,}8$$

etwas grösser als das Molekulargewicht des Stickstoffs.

§ 42. Ergibt somit die Zustandsgleichung für jedes ideale Gas, sei es chemisch homogen oder nicht, nach (16) unmittelbar die Gesammtzahl der darin enthaltenen Moleküle, so liefert sie, wie schon § 19 hervorgehoben wurde, kein Mittel, um zu entscheiden, ob die Moleküle gleichartig sind oder nicht. Bei der Untersuchung dieser Frage ist man auf andere Methoden angewiesen, von denen aber keine in allen Fällen praktisch brauchbar ist. Häufig führt die Beobachtung der Diffusion, namentlich durch eine poröse oder noch besser semipermeable Wand zum Ziele, indem die einzelnen Gase einer Mischung sich durch ihre ungleiche Diffusionsgeschwindigkeit, die bei semipermeablen Wänden bis auf Null herabsinken kann, von einander trennen und so die chemische Inhomogenität der Substanz verrathen. Oft gibt auch die Entstehungsgeschichte des Gases unmittelbaren Aufschluss über seine chemische Beschaffenheit. Eine principielle Definition für ein chemisch homogenes Gas liefert erst der Ausdruck der Entropie, § 237.

§ 43. Wenn ein Gas oder ein Dampf den für ideale Gase gültigen Gesetzen nicht folgt, mit anderen Worten: wenn es eine von der Temperatur oder dem Druck abhängige spezifische Dichte besitzt, so kann man dennoch die Avogadro'sche Definition § 39 des Molekulargewichts zur Anwendung bringen;

nur ergibt sich dann offenbar keine constante, sondern eine von dem augenblicklichen Zustand abhängige Molekülzahl. Man steht also hier vor der Wahl, für diesen Fall entweder wirklich eine veränderliche Molekülzahl anzunehmen, oder aber die AVOGADRO'sche Definition für die Molekülzahl überhaupt nicht anzuwenden, mit anderen Worten: die Ursache der Abweichung von dem idealen Gaszustand entweder in chemischen oder in physikalischen Umständen zu suchen. Nach der letzteren Anschauung bleibt die chemische Natur des Gases erhalten, also die Moleküle auch bei veränderter Temperatur und verändertem Druck dieselben, sie unterliegen nur einer complicirteren Zustandsgleichung als der BOYLE-GAY LUSSAC'schen, z. B. der VAN DER WAALS'schen oder der CLAUSIUS'schen. Wesentlich davon verschieden ist aber die andere Auffassung, nach welcher ein Gas, das Abweichungen von den Gesetzen idealer Gase zeigt, nichts anderes ist als eine Mischung mehrerer verschiedener Molekülarten (bei Untersalpetersäure N_2O_4 und NO_2, bei Phosphorpentachlorid PCl_5, PCl_3 und Cl_2), deren Volumen in jedem Augenblick genau den durch die Gesammtzahl der Moleküle für eine Mischung idealer Gase bestimmten Werth besitzt und sich bei einer Aenderung der Temperatur und des Druckes nur deshalb nicht wie bei einem idealen Gase ändert, weil durch gleichzeitige chemische Umsetzungen die verschiedenartigen Moleküle zum Theil ineinander übergehen und dadurch ihre Gesammtzahl stetig ändern. Diese Anschauung hat sich am fruchtbarsten in allen den Fällen erwiesen, wo es sich um bedeutende Aenderungen der Dichten handelt, um die sogenannten abnormen Dampfdichten, und dies namentlich dann, wenn die spezifische Dichte des Dampfes jenseits eines gewissen Temperatur- oder Druck-Intervalls wieder constant wird. Dann ist nämlich die chemische Umsetzung vollständig geworden und die Moleküle verändern sich nicht mehr. So z. B. verhält sich Bromwasserstoffamylen sowohl unterhalb 160° als auch oberhalb 360° wie ein ideales Gas, doch im letzteren Zustand mit halber Dichte, entsprechend einer Verdoppelung der Molekülzahl:

$$C_5H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr.$$

Sind aber die Abweichungen von den Gesetzen idealer Gase unbedeutend, so schiebt man sie gewöhnlich auf physikalische Ursachen, wie bei Wasserdampf und Kohlensäure, und fasst sie

als Vorboten der Condensation auf. Eine principielle Trennung der chemischen von den physikalischen Einflüssen und damit eine Vervollständigung der Definition des Molekulargewichts für alle variablen Dampfdichten lässt sich zur Zeit praktisch noch nicht durchführen; so könnte man die Zunahme der spezifischen Dichte, welche viele Dämpfe in der Nähe ihres Condensationspunktes zeigen, ebensowohl chemischen Vorgängen zuschreiben, nämlich der Bildung einzelner Doppelmoleküle oder überhaupt vielfacher Moleküle. In der That bestehen über diesen Punkt noch öfters Meinungsverschiedenheiten, wie z. B. beim Molekulargewicht des Schwefeldampfes unterhalb 800°, das gewöhnlich zu $S_6 = 192$, von Einigen aber auch gemischt mit Molekülen $S_8 = 256$ und $S_2 = 64$, von Anderen noch anders angenommen wird. Im Allgemeinen wird man in zweifelhaften Fällen am sichersten gehen, die Frage einstweilen noch offen zu lassen und sowohl physikalische als auch chemische Veränderungen als Ursache der Abweichungen von den Gasgesetzen anzunehmen. Nur soviel — und dies ist ein wichtiger Punkt, von dem wir später Gebrauch machen müssen — lässt sich mit Sicherheit behaupten, dass bei geringen Dichten die physikalischen Einflüsse hinter den chemischen immer mehr zurücktreten werden. Denn nach allen Erfahrungen nähern sich alle Gase mit abnehmender Dichte dem idealen Zustand (§ 21).

III. Capitel. Wärmemenge.

§ 44. Taucht man zwei gleich schwere Stücke von Eisen und von Blei, beide auf 100° erhitzt, in zwei gehörig isolirte, ganz gleiche Gefässe mit gleichviel Wasser von 0° ein, und wartet für jedes Gefäss den Zustand des Wärmegleichgewichts ab, so zeigt das Gefäss mit dem Eisenstück eine bedeutend grössere Temperaturerhöhung als das mit dem Bleistück. Umgekehrt wird ein Wasserbad von 100° durch ein Eisenstück von 0° bedeutend stärker abgekühlt, als durch ein gleich schweres Bleistück von 0°. Man unterscheidet daher zwischen Temperatur und W ä r m e m e n g e und nimmt als Maass der von einem Körper abgegebenen bez. aufgenommenen Wärmemenge diejenige Temperaturerhöhung bez. -Erniedrigung, welche ein mit dem Körper in Berührung gebrachter Normalkörper (Wasser) erfährt, voraus-

gesetzt, dass andere Ursachen der Temperaturänderung, wie Compression, ausgeschlossen sind. Zugleich setzt man dabei die von dem Körper abgegebene Wärmemenge gleich der von dem Normalkörper aufgenommenen Wärmemenge bez. umgekehrt. (Weiteres vgl. unten § 51). Aus dem oben beschriebenen Experiment folgt dann, dass ein Eisenstück bei Abkühlung um ein bestimmtes Temperaturintervall eine grössere (etwa die vierfache) Wärmemenge abgibt als ein Bleistück von gleichem Gewicht, und umgekehrt, dass das Eisen zu einer bestimmten Temperatur-Erhöhung der Zufuhr einer entsprechend grösseren Wärmemenge bedarf als das Blei.

§ 45. Als Wärmeeinheit galt früher allgemein diejenige Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser zuzuführen ist, um es von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen (Nullpunktscalorie). Dieselbe ist nahezu gleich derjenigen, welche 1 gr Wasser von beliebiger Temperatur um 1^0 erwärmt. Seitdem aber die calorimetrischen Messungen sich soweit verfeinert haben, dass man den Einfluss der Anfangstemperatur des Wassers berücksichtigen muss, wird häufig auch die Calorie als diejenige Wärmemenge definirt, welche 1 gr Wasser von mittlerer Zimmertemperatur (15^0 bis 20^0) um 1^0 erwärmt. Dieselbe ist etwa 1,006 mal kleiner als die Nullpunktscalorie. Endlich spricht man auch von der „mittleren Calorie“ als dem hundertsten Theil derjenigen Wärmemenge, welche 1 gr Wasser von 0^0 auf 100^0 erwärmt, und welche ungefähr ebensogross ist wie die Nullpunktscalorie. Jeder dieser sogenannten „kleinen“ Calorieen entspricht eine „grosse“ Calorie, welche sich auf 1 Kilogramm Wasser bezieht, also den 1000 fachen Werth hat.

§ 46. Das Verhältniss der von 1 gr eines Stoffes aufgenommenen Wärmemenge Q zu der durch sie bewirkten Temperaturerhöhung $\vartheta' - \vartheta = \Delta\vartheta$ heisst die mittlere spezifische Wärme oder die auf 1 gr bezogene mittlere Wärmecapacität des Stoffes zwischen den Temperaturen ϑ und ϑ':

$$\frac{Q}{\Delta\vartheta} = c_m$$

Danach ist die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und 1^0 gleich einer Nullpunktscalorie. Geht man zu unendlich kleinen Temperaturintervallen über, so erhält man die spezifische Wärme des Stoffes bei der Temperatur ϑ:

$$\frac{Q}{d\vartheta} = c,$$

welche im Allgemeinen mit der Temperatur veränderlich ist, jedoch für die meisten Stoffe sehr langsam. Daher ist es gewöhnlich gestattet, für die spezifische Wärme bei irgend einer Temperatur die mittlere spezifische Wärme in einem benachbarten mässig grossen Temperaturintervall zu setzen.

§ 47. Bei festen Körpern und Flüssigkeiten ist die Wärmecapacität nahezu unabhängig davon, ob die Erwärmung bei constantem oder veränderlichem äusseren Druck vollzogen wird, weshalb man bei der Definition der Wärmecapacität in der Regel keine besondere Bedingung hinsichtlich des Druckes hinzufügt. Bei Gasen aber wird der Werth der Wärmecapacität wesentlich davon beeinflusst, unter welchen äusseren Umständen die Erwärmung erfolgt; daher muss hier die Definition der Wärmecapacität vervollständigt werden durch die Angabe dieser äusseren Umstände. Als Wärmecapacität eines Gases schlechthin gilt die Wärmecapacität bei constantem Atmosphärendruck, welche der experimentellen Bestimmung am bequemsten zugänglich ist.

§ 48. Die Reduktion der Wärmecapacitäten verschiedener Stoffe auf die Masseneinheit ist ganz willkührlich und aus dem Umstand entsprungen, dass sich verschiedene Mengen eines Stoffes am bequemsten durch Wägen vergleichen lassen. Man könnte z. B. ebensogut die Wärmecapacitäten auf die Volumeneinheit beziehen. Am rationellsten ist aber die Vergleichung solcher Gewichtsmengen verschiedener Stoffe, welche im Verhältniss der Molekulargewichte bez. Atomgewichte stehen, weil sich hier auf den ersten Blick gewisse Regelmässigkeiten ergeben. Die so zu vergleichenden Grössen erhält man durch Multiplication der auf 1 gr bezogenen Wärmecapacität (der spezifischen Wärme) mit dem Molekulargewicht bez. Atomgewicht, und bezeichnet dann dies Produkt kurz als Molekularwärme bez. Atomwärme.

§ 49. Die Atomwärmen der chemischen Elemente erweisen sich als nahezu constant = 6,4 (Dulong und Petit) und zwar besonders für Elemente mit hohem Atomgewicht. Strenge Gültigkeit kann dies Gesetz schon deshalb nicht beanspruchen, weil die Wärmecapacität sowohl von der molekularen Constitution

des Elementes (z. B. für Kohle) und dem Aggregatzustand (z. B. für Quecksilber), als auch von der Temperatur abhängt, und zwar letzteres bezeichnenderweise in besonders hohem Grade bei denjenigen Stoffen (Kohle, Bor, Silicium), welche die grössten Abweichungen von dem DULONG-PETIT'schen Gesetze zeigen. Daraus ist zu schliessen, dass diesem Gesetz ein allgemeines Naturgesetz zu Grunde liegt, dessen genaue Formulirung aber bis jetzt noch nicht gelungen ist.

§ 50. Wie die Atomwärmen der Elemente, so zeigen auch die Molekularwärmen der Verbindungen, besonders solche, die eine ähnliche chemische Constitution aufweisen, gewisse Regelmässigkeiten. Nach dem Gesetz von F. NEUMANN, welches später von REGNAULT bestätigt worden ist, haben chemisch ähnlich zusammengesetzte Stoffe im festen Aggregatzustand gleiche Molekularwärmen. Dieses Gesetz wurde von JOULE und WOESTYN noch weiter dahin ausgedehnt, dass die Molekularwärme einfach die Summe der Atomwärmen ist, indem jedes Element in jeder Verbindung die ihm eigenthümliche Atomwärme behält, mag sie nun dem DULONG-PETIT'schen Gesetz entsprechend = 6,4 sein oder nicht. Doch besitzt auch diese Beziehung nur angenäherte Gültigkeit.

§ 51. Da alle calorimetrischen Messungen gemäss der in § 44 gegebenen Definition immer nur die Beträge zugeführter oder abgeleiteter Wärmemengen ergeben, so liefern sie durchaus keinen Aufschluss über die Frage nach der Grösse der in einem Körper von bestimmter Temperatur im Ganzen „enthaltenen" Wärmemenge. Es würde nämlich widersinnig sein, die in einem Körper von gegebener Temperatur, Dichte u. s. w. enthaltene Wärmemenge etwa gleich der Anzahl der Calorieen zu setzen, welche dem Körper zugeführt werden müssen, um ihn in den betrachteten Zustand zu bringen, ausgehend etwa von einem gewissen Normalzustand. Denn die Grösse dieser Zahl würde ganz verschieden ausfallen je nach der Art und Weise, wie der Körper aus dem einen in den andern Zustand gebracht wird. Um z. B. ein Gas von 0° unter Atmosphärendruck auf 100° und 10fachen Atmosphärendruck zu bringen, kann man entweder so verfahren, dass man das Gas zuerst bei constantem Atmosphärendruck auf 100° erwärmt und dann bei constant gehaltener Temperatur bis auf den 10fachen Druck comprimirt; oder man kann

das Gas zuerst bei 0° isotherm bis zu 10 Atmosphären comprimiren und dann isopiestisch auf 100° erwärmen, oder man kann endlich Compression und Erwärmung gleichzeitig in ganz beliebig wechselndem Verhältniss vornehmen. In jedem aller dieser unendlich vielfach verschiedenen Fälle erhält man als Gesammtzahl der zugeführten Calorieen eine andere Grösse (vgl. die im § 77 ausgeführte Berechnung von Q), so dass man in diesem Sinne garnicht von einer bestimmten Wärmemenge reden kann, die der Körper aufzunehmen hat, um aus dem alten Zustand in den neuen zu kommen. Will man also die „gesammte in einem Körper enthaltene Wärme" als eine zahlenmässig bestimmbare Grösse in die Betrachtung einführen (wie das z. B. in der kinetischen Wärmetheorie geschieht, wo die in einem Körper enthaltene Wärme als die lebendige Kraft seiner inneren Bewegungen aufgefasst wird), so hat man dieselbe jedenfalls anders zu definiren als durch die Summation der dem Körper zugeführten Wärmemengen. Wir werden aber im Folgenden dieses Begriffes garnicht bedürfen und daher auch keine derartige Definition versuchen.

§ 52. Im Gegensatz zu der soeben geschilderten Sachlage musste die ältere Carnot'sche Theorie der Wärme, die von der Auffassung der Wärme als eines unzerstörbaren Stoffes ausging, mit Nothwendigkeit zu der Folgerung kommen, dass die in einem Körper enthaltene Wärme lediglich bedingt ist durch die Zahl der von Aussen aufgenommenen oder nach Aussen abgegebenen Calorieen. Wird daher ein Körper auf andere Weise als durch Zuleitung von Wärme, z. B. durch Compression oder durch Reibung, erwärmt, so blieb nach jener Theorie die im Körper enthaltene Wärme durch einen solchen Vorgang ganz ungeändert, und da doch thatsächlich eine höhere Temperatur entsteht, so war nur die Annahme übrig, dass die Wärmecapacität eines Körpers sich durch Compression oder Reibung derartig verkleinert, dass die nämliche Wärme in ihm eine bedeutend höhere Temperatur hervorruft, ähnlich wie ein angefeuchteter Schwamm durch Compression noch feuchter erscheint, obwohl die Menge der aufgesogenen Flüssigkeit dieselbe geblieben ist. Doch schon Rumford und Davy bewiesen durch direkte Versuche, dass geriebene Körper, in denen man doch durch gehörigen Aufwand von Arbeit beliebig viel Wärme erzeugen kann,

bei nachträglicher Untersuchung nicht die geringste Aenderung ihrer Wärmecapacität zeigen. Auch hat zuerst Regnault durch genaue Messungen festgestellt, dass die Wärmecapacität von Gasen garnicht oder nur sehr wenig vom Volumen abhängt, sich also auch durch Compression nicht so stark verkleinern kann, wie es für die Erklärung der Compressionswärme nach der Carnot'schen Theorie nothwendig wäre. Endlich haben W. Thomson und Joule durch sorgfältige Versuche gezeigt, dass ein Gas, wenn es sich ohne Ueberwindung eines äusseren Druckes ausdehnt, keine oder nur eine sehr kleine Temperaturänderung erfährt (§ 70), weshalb die gewöhnlich bei der Ausdehnung eines Gases beobachtete Abkühlung nicht der Volumenvergrösserung des Gases an sich, sondern der dabei geleisteten Arbeit zuzuschreiben ist. Jedes dieser Resultate für sich allein genommen genügt, um den Satz von der Unzerstörbarkeit der Wärme zu widerlegen und so die Haltlosigkeit jener älteren Wärmetheorie darzuthun.

§ 53. Während im Allgemeinen die Wärmecapacität sich stetig mit der Temperatur ändert, gibt es für jede Substanz bei bestimmtem äusseren Druck gewisse singuläre Temperaturpunkte, für welche mit anderen Eigenschaften auch die Wärmecapacität unstetig wird. In diesen Punkten kommt eine von Aussen zugeführte Wärmemenge nicht mehr dem ganzen Körper zu Gute, sondern nur einem Theil desselben, und dient ausserdem nicht zur Erhöhung der Temperatur, sondern zur Veränderung des Aggregatzustandes, und zwar zum Schmelzen, Verdampfen oder Sublimiren, je nachdem die Substanz aus dem festen in den flüssigen, oder aus dem flüssigen in den gasförmigen, oder aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht. Erst wenn der ganze Körper bei der nämlichen Temperatur im neuen Aggregatzustand homogen geworden ist, steigt bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur, und es wird wieder eine Wärmecapacität definirbar. Die Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 gr einer Substanz aus einem Aggregatzustand in einen andern zu bringen, heisst latente Wärme, speziell Schmelz-, Verdampfungs- oder Sublimationswärme. Bei der Rückkehr in den früheren Aggregatzustand wird der nämliche Betrag von Wärme wieder frei. Auch die latente Wärme wird, ebenso wie die Wärmecapacität (§ 48), am zweckmässigsten nicht auf die Masseneinheit, sondern auf das Molekulargewicht bez.

Atomgewicht bezogen; ihr Betrag hängt übrigens wesentlich mit ab von den äusseren Bedingungen, unter denen die Umwandlung vollzogen wird (§ 47), und von denen ein constant gehaltener Druck die wichtigste ist.

§ 54. Aehnlich wie eine Aenderung des Aggregatzustandes ist auch jeder Mischungs- oder Lösungsvorgang, sowie jede chemische Umwandlung im Allgemeinen von einer grösseren oder geringeren, auch nach den äusseren Umständen veränderlichen, Wärmeentwicklung begleitet. Dieselbe wird als die Wärmetönung des betr. Prozesses, speziell als Mischungs-, Lösungs-, Verbindungs-, Dissociations- u. s. w. Wärme bezeichnet, positiv, wenn Wärme frei oder entwickelt, d. h. nach Aussen abgegeben wird (exothermische Vorgänge), negativ, wenn Wärme gebunden oder absorbirt, d. h. von Aussen aufgenommen wird (endothermische Vorgänge).

Zweiter Abschnitt.

Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie.

I. Capitel. Allgemeine Formulirung.

§ 55. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie ist nichts anderes, als das Princip der Erhaltung der Energie, angewendet auf die Erscheinungen, welche unter Wärme-Produktion oder -Absorption verlaufen. Um einen allgemeinen deduktiven Beweis dieses Princips zu finden, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder: man stellt sich von vorneherein auf den Boden der mechanischen Naturauffassung, d. h. man nimmt an, dass alle Veränderungen in der Natur sich zurückführen lassen auf Bewegungen materieller Punkte, zwischen denen Kräfte wirken, die ein Potential haben. Dann ist das Energieprincip einfach der aus der Mechanik bekannte Satz der lebendigen Kraft, verallgemeinert auf beliebige Naturvorgänge. Oder aber: — und dieser Weg entspricht der hier eingehaltenen Darstellung — man lässt die Frage nach der Reduktion der Naturvorgänge auf

Bewegungen ganz offen und geht allein aus von der durch jahrhundertelange menschliche Arbeit geprüften und in allen Fällen stets aufs Neue bewährten Thatsache, dass es auf keinerlei Weise, weder mit mechanischen, noch thermischen, noch chemischen, noch anderen Apparaten möglich ist, ein perpetuum mobile zu bauen, d. h. eine periodisch wirkende Maschine zu construiren, durch welche fortdauernd Arbeit oder lebendige Kraft aus Nichts gewonnen werden kann. Inwieweit dieser Erfahrungssatz für sich allein genommen, ganz unabhängig von der mechanischen Naturanschauung, dazu dienen kann, das Energieprincip in seiner Allgemeinheit zu erweisen, soll jedoch an dieser Stelle nicht näher untersucht werden, und zwar namentlich aus dem Grunde, weil die Gültigkeit des Princips heutzutage wohl keinem ernsten Widerspruch mehr begegnet. Anders wird es mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie sein, dessen Beweis bei dem heutigen Stande der Forschung nicht leicht sorgfältig genug geführt werden kann, da theils seine Allgemeingültigkeit noch mehrfach bestritten, theils seine Bedeutung, auch von seinen Anhängern, noch recht verschieden beurtheilt wird.

§ 56. Die Energie eines Körpers oder Körpersystems ist eine Grösse, welche von dem augenblicklichen Zustand abhängt, in dem sich das System befindet. Um aber die Energie eines Systems in einem gegebenen Zustand durch eine bestimmte Zahl ausdrücken zu können, ist noch die Fixirung eines gewissen „Normalzustandes“ (z. B. 0^0 Cels., Atmosphärendruck) desselben Systems nothwendig, welche von vorneherein ganz nach Willkühr erfolgen kann. Dann ist die Energie des Systems in dem gegebenen Zustand, bezogen auf den nach Willkühr fixirten Normalzustand, gleich der „Summe der mechanischen Aequivalente aller Wirkungen, die ausserhalb des Systems hervorgebracht werden, wenn dasselbe auf irgend eine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht“. Man bezeichnet daher die Energie auch kurz als die dem System innewohnende Fähigkeit, äussere Wirkungen hervorzubringen. Ob der Werth der Energie je nach der Art des Ueberganges in den Normalzustand verschieden ausfällt, darüber enthält diese Definition keine Aussage. Dagegen ist zu ihrer Vervollständigung noch die Angabe dessen nothwendig, was man unter dem mechanischen Aequivalent einer äusseren Wirkung zu verstehen hat.

§ 57. Wenn die äussere Wirkung mechanischer Natur ist, wenn sie z. B. in der Hebung eines Gewichts oder in der Ueberwindung des Atmosphärendrucks oder in der Erzeugung lebendiger Kraft besteht, so ist das mechanische Aequivalent der hervorgebrachten äusseren Wirkung einfach gleich der mechanischen Arbeit, welche die von dem System ausgeübte Kraft an dem äusseren Körper (Gewicht, Atmosphäre, Geschoss) leistet, positiv, wenn die Verschiebung in der Richtung der vom System ausgeübten Kraft erfolgt, also wenn das Gewicht gehoben, die Atmosphäre zurückgedrängt, das Geschoss fortgeschleudert wird; im entgegengesetzten Falle negativ.

Wenn aber die äussere Wirkung thermischer Natur ist, wenn sie also etwa in einer Erwärmung der umgebenden Körper (Atmosphäre, calorimetrische Flüssigkeit) besteht, so ist das mechanische Aequivalent dieser äusseren Wirkung gleich der Anzahl Calorieen, welche in den umgebenden Körpern die nämliche Erwärmung bewirkt, multiplicirt noch mit einer absoluten, nur von den Maasseinheiten der Wärmemenge und der mechanischen Arbeit abhängigen Constanten, dem sogenannten mechanischen Wärmeäquivalent. Dieser Satz erscheint hier nur als Definition, er gewinnt aber einen thatsächlichen, an der Erfahrung zu prüfenden Inhalt durch das Princip der Erhaltung der Energie.

§ 58. Das Princip der Erhaltung der Energie besagt, und zwar allgemein und ausschliesslich, dass die Energie eines Systems in einem gegebenen Zustand, bezogen auf einen bestimmten Normalzustand, einen ganz bestimmten Werth hat; oder mit anderen Worten, wenn wir den Wortlaut der Definition der Energie § 56 hier substituiren, dass die Summe der mechanischen Aequivalente aller Wirkungen, die ausserhalb des Systems hervorgebracht werden, wenn dasselbe auf irgend eine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht, unabhängig ist von der Art des Ueberganges. Das System verursacht also beim Uebergang in den Normalzustand eine ganz bestimmte Summe mechanisch gemessener Wirkungen, und diese Summe — auch der „Arbeitswerth" der äusseren Wirkungen genannt — stellt eben die Energie des Systems dar.

§ 59. Die Gültigkeit des Energieprincips in der Natur lässt sich also an der Erfahrung dadurch prüfen, dass man ein

System aus einem bestimmten Zustand auf verschiedene Weisen in einen zweiten, hier als Normalzustand zu bezeichnenden, Zustand bringt und nun untersucht, ob die dabei jedesmal auftretenden mechanischen Aequivalente der äusseren Wirkungen in allen Fällen die gleiche Summe ergeben. Dabei ist aber besonders darauf zu achten, dass das System in allen verglichenen Fällen auch wirklich von dem nämlichen Anfangszustand ausgeht und in den nämlichen Endzustand übergeführt wird, und dass von den äusseren Wirkungen keine übersehen und keine doppelt in Anschlag gebracht wird.

§ 60. Als erste Anwendung besprechen wir die berühmten Versuche von JOULE. Derselbe verglich die äusseren Wirkungen, die entstehen, wenn gewisse Gewichte beim Herabsinken um eine gewisse Höhe einmal nur mechanische Arbeit hervorbringen (z. B. Hebung einer Last), ein anderes Mal mittelst geeigneter Vorrichtungen durch Reibung Wärme erzeugen. Hiebei kann man die Anfangs- und die Endruhelage der Gewichte als ersten und zweiten Zustand des Systems, die erzeugte Arbeit und die erzeugte Wärme als äussere Wirkungen betrachten. Im ersten Falle, wo durch das Herabsinken der Gewichte nur mechanische Arbeit erzeugt wird, ist die Berechnung des mechanischen Aequivalents der äusseren Wirkungen einfach und erfordert keinen besonderen Versuch: es ist nach den Gesetzen der Mechanik immer das Produkt der Schwere der Gewichte und der durchfallenen Höhe. Im zweiten Falle ist eine genaue Messung der Temperaturerhöhung erforderlich, welche die geriebenen umgebenden Körper (Wasser, Quecksilber) erleiden, sowie deren Wärmecapacität, um daraus die Anzahl Calorieen bestimmen zu können, welche in ihnen die nämliche Temperaturerhöhung bewirkt. Dabei kommt es natürlich garnicht darauf an, welche Vorstellungen man sich über den Vorgang der Wärmeerzeugung durch Reibung im Einzelnen macht, sowie über den Verbleib der in den geriebenen Körpern erzeugten Wärme, sondern einzig und allein darauf, dass der durch Reibung in der betr. Flüssigkeit hervorgerufene Zustand identisch ist mit einem, der durch Zuführung einer bestimmten Anzahl Calorieen herbeigeführt werden kann.

Indem nun JOULE die dem Fall der Gewichte entsprechende mechanische Arbeit gleichsetzte dem mechanischen Aequivalent

der durch die Reibung erzeugten Wärme, wie sie durch die Anzahl der gewonnenen Calorieen bestimmt wird, fand er, dass das mechanische Aequivalent einer gr Calorie unter allen Umständen gleich ist der Arbeit, welche durch die Hebung eines Gramms um 423,55 ^{m} dargestellt wird. Dass sich bei allen Versuchen mit verschiedenen Gewichten, Substanzen, Temperaturen, stets wieder diese nämliche Zahl ergibt, ist ein Beweis für die Richtigkeit des Princips der Erhaltung der Energie.

§ 61. Bei der Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents im absoluten Maasse ist zunächst zu berücksichtigen, dass die JOULE'sche Zahl sich auf Zimmertemperaturcalorieen (§ 45) und auf die Angaben eines Quecksilberthermometers bezieht. Bei Zimmertemperatur bedeutet aber 1^0 des Quecksilberthermometers ein im Verhältniss von etwa 1 : 1,007 kleineres Temperaturintervall als 1^0 des Gasthermometers; folglich hat eine auf das Gasthermometer (§ 4) bezogene Calorie ein entsprechend grösseres mechanisches Aequivalent, d. h. das Aequivalent $423{,}55 \cdot 1{,}007 = 427$.

Ferner ist noch die Grösse der Beschleunigung der Schwere zu berücksichtigen, da die Hebung eines Gramms um eine bestimmte Höhe an verschiedenen Orten im Allgemeinen verschiedene Arbeiten darstellt. Der absolute Betrag der geleisteten Arbeit wird erhalten durch Multiplication der Schwerkraft, also des Produkts aus Masse und Beschleunigung der Schwere, mit der Höhe. Hieraus ergibt sich mit Rücksicht auf die oben § 45 über die Grössenverhältnisse der verschiedenen Calorieen gemachten Angaben folgende Tabelle der Werthe des mechanischen Wärmeäquivalents:

Wärmeeinheit bezogen auf Gasthermometer	Entsprechende Höhe in ^{m} der Hebung von 1 gr an einem Orte mittlerer geogr. Breite	Absoluter Werth im C. G. S. System (Erg)
Zimmertemperaturcalorie	427	$419 \cdot 10^5$
Nullpunktscalorie . .	430	$422 \cdot 10^5$

Die Zahlen der zweiten Columne entstehen aus denen der ersten durch Multiplication mit 98 100, entsprechend der Beschleunigung der Schwere 981 und der Reduktion von Metern auf Centimeter. Die Resultate von JOULE sind durch die neueren

sorgfältigen Messungen von ROWLAND u. A. im Wesentlichen bestätigt worden.

§ 62. Man kann die Kenntniss des mechanischen Wärmeäquivalents benutzen, um Wärmemengen, anstatt in Calorieen, direkt in Erg auszudrücken, und erreicht dadurch den Vortheil, dass eine Wärmemenge nicht nur proportional, sondern unmittelbar gleich ist ihrem mechanischen Aequivalent, wodurch sich der mathematische Ausdruck der Energie vereinfacht. Diese Einheit der Wärmemenge soll in den folgenden Gleichungen überall angewendet werden; bei Zahlenrechnungen kann man jeden Augenblick durch Division mit $419 \cdot 10^5$ zu Calorieen zurückkehren.

§ 63. Aus der oben gegebenen Formulirung des Energieprincips ergeben sich sogleich einige weitere Sätze. Da die Energie U durch den augenblicklichen Zustand des Systems bedingt ist, so wird sich ihr Werth ändern, sobald der Zustand sich ändert. Um den Betrag der Energieänderung zu finden, die eintritt, wenn das System aus einem Zustand (1) in einen anderen Zustand (2) übergeht, und die durch die Differenz $U_1 - U_2$ bestimmt wird, hat man nach der Definition der Energie den Arbeitswerth (§ 58) aller äusseren Wirkungen zu messen, welche beim Uebergang des Systems, einmal aus dem Zustand 1, das andere Mal aus dem Zustand 2, in den Normalzustand eintreten, und diese Beträge, welche die Werthe von U_1 und U_2 darstellen, voneinander zu subtrahiren. Denkt man sich nun den ersten dieser beiden Uebergänge so eingerichtet, dass er das System aus dem Zustand 1 durch den Zustand 2 hindurch in den Normalzustand bringt, so erhellt, dass als gesuchte Differenz nur der Arbeitswerth derjenigen äusseren Wirkungen übrig bleibt, welche dem Uebergang des Systems aus 1 in 2 entsprechen. Daher ist $U_1 - U_2$, d. h. die Energieabnahme eines Systems bei irgend einer Veränderung gleich dem Arbeitswerth der äusseren Wirkungen, welche bei dieser Veränderung hervorgebracht werden, oder, was dasselbe bedeutet, die Energiezunahme des Systems bei irgend einer Veränderung ist gleich dem Arbeitswerth der bei dieser Veränderung aufgewendeten oder verbrauchten äusseren Wirkungen:

$$U_2 - U_1 = Q + A \tag{17}$$

wo Q das mechanische Aequivalent der ausserhalb des Systems

verschwundenen, etwa dem System durch Leitung zugeführten Wärme, A den Betrag der von Aussen auf das System ausgeübten Arbeit bezeichnet, positiv, wenn die Veränderung im Sinne der von Aussen auf das System wirkenden Kräfte erfolgt. Man kann die Summe $Q + A$ auch den Arbeitswerth aller von den umgebenden Körpern auf das System ausgeübten thermischen und mechanischen Einwirkungen nennen. In diesem Sinne werden wir die Grössen Q und A stets benutzen.

Der Werth von $Q + A$ hängt nicht von der Art des Ueberganges aus 1 in 2 ab, und offenbar auch nicht von der Wahl des Normalzustandes des Systems; daher ist es, solange es sich nur um Energiedifferenzen eines und desselben Systems handelt, garnicht nöthig, den Normalzustand besonders zu fixiren. Dann bleibt in dem Werth der Energie selber eine additive Constante unbestimmt.

§ 64. Die Differenz $U_2 - U_1$ lässt sich auch auffassen als die Energie des Systems im Zustand 2, bezogen auf den Zustand 1 als Normalzustand. In der That: nimmt man 1 als Normalzustand, so ist $U_1 = 0$, weil es dann überhaupt keiner Veränderung bedarf, um das System aus dem Zustand 1 in den Normalzustand zu bringen, und es wird $U_2 - U_1 = U_2$. Daher wird der Normalzustand manchmal auch Nullzustand genannt.

§ 65. Wenn der Zustand 2 mit dem Zustand 1 identisch gewählt wird, so macht das System beim Uebergang von 1 zu 2 einen sogenannten „Kreisprozess“ durch. Dann ist $U_2 = U_1$ und daher aus (17):

$$0 = Q + A \tag{18}$$

d. h. bei einem Kreisprozess ist der Arbeitswerth aller äusseren Wirkungen gleich Null, oder mit anderen Worten: Die äussere Wärme ist der äusseren Arbeit gleich und entgegengesetzt. Durch diesen Satz ist die Construction eines thermodynamischen perpetuum mobile, das nothwendig periodisch wirkende Maschinen, also Kreisprozesse voraussetzt, ausgeschlossen.

§ 66. Wenn bei einer Zustandsänderung des Systems garkeine äusseren Wirkungen aufgewendet werden ($Q = 0, A = 0$) so bleibt nach (17) die Energie constant (Erhaltung der Energie). Dabei können die einzelnen Grössen, welche den Zustand des Systems bedingen, sich erheblich ändern, sie unterliegen aber stets der Bedingung $U =$ const.

Ein solches System, welches sich verändert, ohne dabei äusseren Einwirkungen zu unterliegen, heisst auch ein „vollständiges“ System. Streng genommen gibt es in der Natur garkein vollständiges System, weil sämmtliche materielle Körper des Weltalls in steter Wechselwirkung miteinander stehen, und insofern kann man den Satz von der „Erhaltung“ der Energie auf kein wirkliches System strenge anwenden. Doch ist es wichtig zu bemerken, dass man durch passende Wahl des Systems die äusseren Wirkungen, die bei einer bestimmten ins Auge gefassten Veränderung auftreten, im Vergleich zu den Energieänderungen der einzelnen Theile des Systems so klein machen kann, als man nur immer will. Man kann nämlich offenbar jede äussere Wirkung dadurch eliminiren, dass man nicht nur die Körper, auf welche die Wirkung ausgeübt wird, sondern auch diejenigen, von welchen dieselbe ausgeht, mit in das betrachtete System hineinbezieht. Wenn z. B. ein Gas durch ein sinkendes Gewicht comprimirt wird, so wird dabei auf das Gas, als System gedacht, durch die von dem Gewicht geleistete Arbeit eine gewisse Wirkung von Aussen her ausgeübt und die Energie des Systems demgemäss vergrössert. Sobald man aber das Gewicht und die Erde mit in das betrachtete System hineinbezieht, fällt jede äussere Wirkung fort, und die Energie des neuen Systems bleibt constant. Dafür enthält aber der Ausdruck der Energie jetzt ein neues Glied: die potentielle Energie des Gewichts, deren Aenderung durch die der inneren Energie des Gases gerade compensirt wird. Ebenso kann man in allen anderen Fällen verfahren.

II. Capitel. Anwendungen auf homogene Systeme.

§ 67. Wir wenden nun den ersten Hauptsatz, wie er in der Gleichung (17) ausgesprochen ist, zunächst auf eine homogene Substanz an, deren Zustand, ausser durch ihre chemische Natur und durch die Masse M, durch 2 Variable, etwa die Temperatur ϑ und das Volumen V, bestimmt ist. Dabei gebrauchen wir hier wie auch überall im Folgenden das Wort „homogen“ schlechthin im Sinne von „physikalisch homogen“, d. h. wir nennen homogen jedes System, welches sich auch in seinen kleinsten noch wahrnehmbaren Raumtheilen als vollständig gleichartig er-

weist. Es kommt hier nicht darauf an, ob die Substanz auch chemisch homogen ist, d. h. ob sie aus lauter gleichartigen Molekülen besteht, auch nicht darauf, ob sie im Laufe der mit ihr vorzunehmenden Zustandsänderungen chemische Umsetzungen erfährt, wie das z. B. bei einem Dampfe eintritt, der sich bei Erwärmung theilweise dissociirt, sondern nur darauf, dass der homogene Zustand durch Temperatur und Volumen eindeutig bestimmt ist. Wenn die Substanz ruht, so besteht die ganze Energie dieses Systems aus der sogenannten „inneren" Energie U, die nur von der inneren, durch Temperatur und Dichte bedingten, Beschaffenheit der Substanz und von ihrer Masse abhängt, welch letzterer sie offenbar proportional ist. Im andern Falle tritt in dem Ausdruck der Gesammtenergie zu der inneren Energie U noch die lebendige Kraft der Bewegung hinzu, deren Werth aus der Mechanik bekannt ist.

Um die Abhängigkeit der inneren Energie U von ϑ und V festzustellen, muss man das System auf irgend eine Weise in einen anderen Zustand bringen und die dazu erforderlichen äusseren Wirkungen berechnen. Dann liefert die Gleichung (17) die eingetretene Aenderung der Energie.

§ 68. Lässt man ein Anfangs in Ruhe und auf gleichmässiger Temperatur befindliches Gas (Zustand 1) aus einem Gefäss in ein anderes vorher evakuirtes Gefäss ausströmen, etwa durch Aufdrehen eines Verschlusshahnes, so werden sich bei diesem Vorgang innerhalb des Gases zunächst eine Reihe von verwickelten mechanischen und thermischen Veränderungen vollziehen. Der ausströmende Theil des Gases wird in schnelle Bewegung gerathen, später beim Anprall gegen die Wände des zweiten Gefässes und bei der Compression durch die nachstürzenden Massen sich erwärmen, der im ersten Gefäss zurückbleibende Theil wird sich durch Ausdehnung abkühlen u. s. w. Nimmt man nun an, dass die Wände beider Gefässe absolut fest sind und die Wärme absolut nicht leiten, und bezeichnet irgend einen nach beliebiger Zeit eingetretenen Zustand des Gases mit 2, so ist nach Gleichung (17) die Gesammt-Energie des Gases im zweiten Zustand gleich der im ersten Zustand: U_1, weil auf das Gas weder thermische noch mechanische Einwirkungen von Aussen stattgefunden haben. Denn auch die von den festen Wänden vermöge ihres Widerstandes ausgeübte Kraft leistet keine Arbeit.

Im Allgemeinen setzt sich die Energie im zweiten Zustand aus vielen Theilen zusammen, nämlich erstens aus den lebendigen Kräften der Bewegungen aller einzelnen Gastheilchen und zweitens aus ihren inneren Energieen, wobei jedes hinreichend klein genommene Theilchen als homogen und von gleichmässiger Temperatur und Dichte betrachtet werden kann. Wartet man aber so lange, bis wieder vollständig Ruhe und thermisches Gleichgewicht eingetreten ist, und bezieht den Index 2 auf den neuen Gleichgewichtszustand, so besteht die Gesammtenergie im zweiten Zustand ebenso wie die im ersten nur aus der inneren Energie U_2, und man hat: $U_2 = U_1$. Nun sind aber die Variabeln ϑ und V, von denen U abhängig ist, von den Werthen ϑ_1, V_1 auf die Werthe ϑ_2, V_2 übergegangen, wobei $V_2 > V_1$; man kann also hieraus durch Messung der Temperaturen und Volumina feststellen, wie sich mit verändertem Volumen die Temperatur ändert, falls die innere Energie U constant bleibt.

§ 69. Einen derartigen Versuch hat Joule ausgeführt und dabei gefunden, dass für ideale Gase $\vartheta_2 = \vartheta_1$. Er stellte nämlich die beiden Gefässe, von denen das eine Anfangs etwa mit Luft unter hohem Druck gefüllt, das andere evakuirt war, in ein gemeinsames Wasserbad von der nämlichen Temperatur und fand nach Vollendung des oben beschriebenen Ausflusses und Herstellung des Gleichgewichts die im Wasserbad eingetretene Temperaturänderung unmessbar klein. Daraus folgt sogleich, dass auch bei thermisch isolirenden Gefässwänden die Endtemperatur der ganzen Gasmenge gleich der Anfangstemperatur ist; denn sonst würde sich bei dem ausgeführten Versuch die Temperaturänderung dem Wasserbade mitgetheilt haben.

Wenn also die innere Energie eines nahezu idealen Gases bei stark verändertem Volumen constant bleibt, so bleibt auch die Temperatur nahezu constant, oder mit anderen Worten: Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur und nicht vom Volumen ab.

§ 70. Damit indessen dieser wichtige Schluss bündig erscheint, sind noch genauere Messungen nothwendig. Denn bei dem beschriebenen Joule'schen Versuch ist die Wärmecapacität des Gases gegen die der Gefässwände und des Wasserbades so klein, dass es schon einer sehr beträchtlichen Temperaturänderung des Gases bedurft hätte, um eine merkliche Temperaturänderung des

Wassers hervorzurufen. Zuverlässigere Resultate liefert eine wesentliche Modification des Verfahrens, welche von W. THOMSON (jetzt Lord KELVIN) ersonnen und von ihm in Gemeinschaft mit JOULE zu sorgfältigen Messungen benutzt worden ist; sie beruht darauf, dass man das Gas durch künstliche Verlangsamung des Ausflusses unmittelbar in den zweiten Gleichgewichtszustand überführt und dann die Temperatur ϑ_2 direkt im Gase misst. Es strömt hierbei nicht eine begrenzte Gasmasse tumultuarisch in ein Vakuum ein, sondern das Gas wird in einem unbegrenzten stationären Strom verhältnissmässig langsam aus einem Raum höheren Druckes p_1 in einen Raum niedrigeren Druckes p_2 (die Atmosphäre) übergeführt, indem es durch eine Röhre von Buchsbaumholz, welche an einer Stelle mit einem schwer durchlässigen Pfropfen von Watte oder gezupfter Seide verstopft ist, hindurchgepresst wird. Was zunächst die Messungsresultate betrifft, so ergeben sie bei stationär gewordenem Zustand für Luft eine sehr kleine, für Wasserstoff eine noch sehr viel kleinere, kaum messbare Temperaturänderung des Gases, weshalb man zu dem Schluss berechtigt ist, dass für ein ideales Gas die Temperaturänderung ganz verschwindet.

Hieraus lässt sich nun ein Schluss auf die innere Energie idealer Gase ziehen. Wenn nach Eintritt des stationären Zustandes eine gewisse Masse des Gases vollständig hindurchgepresst ist, so hat diese Masse beim Uebergang von dem Volumen V_1 auf das grössere Volumen V_2 im Ganzen gewisse Einwirkungen von Aussen erfahren, deren mechanisches Aequivalent $Q + A$ aus den in der Umgebung eingetretenen Aenderungen zu berechnen ist. Der Pfropfen behält seinen Zustand unverändert bei, er und die Vorgänge in ihm können also ganz ausser Betracht gelassen werden. In der äusseren Umgebung findet keine Temperaturänderung statt; denn das Holz der Röhre leitet die Wärme so gut wie garnicht von oder nach Aussen; daher ist $Q = 0$. Die Arbeit endlich, welche auf das Hindurchpressen unter dem constanten Druck p_1 verwendet worden ist, und welche, wie leicht einzusehen, durch das Produkt $p_1 V_1$ dargestellt wird, ist für ein ideales Gas nach dem BOYLE'schen Gesetz gerade gleich derjenigen Arbeit $p_2 V_2$, welche auf der anderen Seite beim Zurückschieben des kleineren Druckes p_2 durch das grössere Volumen V_2 bei der nämlichen Temperatur wieder gewonnen

worden ist. Daher ist auch die Summe der von Aussen her ausgeübten Arbeiten: $A = 0$ und nach Gleichung (17) $U_2 = U_1$. Da aber nach den mitgetheilten Messungen die Temperatur wesentlich constant geblieben ist, während das Volumen sich sehr beträchtlich verändert hat, so kann die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängen und nicht vom Volumen, d. h.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta = 0 \tag{19}$$

Für nahezu ideale Gase, wie es Wasserstoff, Luft u. s. w. thatsächlich sind, ergibt die gemessene Temperaturänderung einen Aufschluss über die Abhängigkeit der inneren Energie vom Volumen. Doch gehört hiezu auch noch die Berücksichtigung des Umstandes, dass bei solchen Gasen die äussere Arbeit

$$A = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

nicht verschwindet und daher auch die innere Energie nicht constant bleibt. Näheres darüber s. unten § 158.

§ 71. Von besonderer theoretischer Wichtigkeit sind diejenigen thermodynamischen Prozesse, welche, wie man sagt, unendlich langsam verlaufen und daher aus lauter Gleichgewichtszuständen bestehen. Wörtlich genommen ist zwar diese Ausdrucksweise undeutlich, da ein Prozess nothwendig Veränderungen, also Störungen des Gleichgewichts zur Voraussetzung hat. Aber man kann diese Störungen, wenn es nicht auf die Schnelligkeit, sondern nur auf das Resultat der Veränderungen ankommt, so klein nehmen wie man irgend will, namentlich auch beliebig klein gegen die übrigen Grössen, welche im Zustand des betrachteten Systems eine Rolle spielen. So kann man ein Gas sehr langsam um einen beliebig grossen Bruchtheil seines Volumens comprimiren, indem man den äusseren Druck in jedem Augenblick nur um ein äusserst Geringes grösser macht als den Druck des Gases, und man begeht, wenn es sich um die Grösse des äusseren Druckes handelt, z. B. bei Berechnung der zu einer bestimmten endlichen Compression aufgewendeten Arbeit, nur einen sehr kleinen Fehler, wenn man statt des äusseren Druckes den Druck des Gases setzt. Beim Uebergang zur Grenze verschwindet auch dieser kleine Fehler, d. h. bei „unendlich langsamer“ Compression wird das so gewonnene Resultat strenge richtig.

Das Gesagte gilt sowohl für eine Compression bei con-

stantem, als auch für eine solche bei veränderlichem Druck. Im letzteren Falle muss man dem äusseren Druck, etwa durch Hinzufügung oder Fortnahme kleiner Gewichtsstücke, in jedem Augenblick gerade die erforderliche Grösse ertheilen. Dies kann durch manuelle Eingriffe (Abschieben der Gewichtsstücke nach der Seite) oder durch eine besondere Regulirungsvorrichtung geschehen, welche nur auslösend wirkt und daher ohne Arbeitsleistung funktionirt.

§ 72. Ebenso wie bei der äusseren Arbeit ist es mit der Zuleitung oder Ableitung von Wärme. Wenn es sich nicht um die Zeit, sondern nur um den Betrag der Wärmemenge handelt, welche das System aus der Umgebung empfangen oder dahin abgegeben hat, so genügt es, die Temperatur der verwendeten Wärmequelle um einen beliebig kleinen Werth grösser oder kleiner als die Temperatur des Systems anzunehmen, je nachdem die Wärme zu- oder abgeleitet werden soll. Dieser kleine Ueberschuss bestimmt lediglich die Richtung des Prozesses, seine Grösse kommt aber nicht in Betracht gegen die ganze durch den Prozess schliesslich herbeigeführte Veränderung des Systems. Daher spricht man, wie von der Compression eines Gases durch einen äusseren Druck, der dem Druck des Gases gleich ist, so auch von dem Wärmeübergang von einem Körper zu einem andern von der nämlichen Temperatur, und anticipirt damit nur das Resultat, das sich aus dem Grenzübergang von einer endlichen kleinen zu einer unendlich kleinen Temperaturdifferenz beider Körper ergibt.

Auch hier sind nicht nur isothermische Vorgänge, sondern auch solche von variabler Temperatur mit einbegriffen. Für letztere kommt man freilich mit einem einzigen Wärmebehälter von constanter Temperatur nicht aus, sondern man bedarf entweder eines Körpers von willkührlich veränderlicher Temperatur, also etwa eines Gases, das man durch zweckmässige Compression oder Ausdehnung beliebig erwärmt oder abkühlt, oder man verwendet eine hinreichend grosse Zahl von Wärmebehältern verschiedener bestimmter Temperaturen und setzt in jedem Augenblick gerade denjenigen in Funktion, welcher der gleichzeitigen Temperatur des Systems möglichst nahe liegt.

§ 73. Die hohe Bedeutung dieser Betrachtungsweise besteht darin, dass man jeden „unendlich langsamen“ Prozess auch

in entgegengesetzter Richtung ausgeführt denken kann. Besteht nämlich ein Prozess bis auf minimale Abweichungen aus lauter Gleichgewichtszuständen, so genügt offenbar immer eine ebenso minimale passend angebrachte Aenderung, um ihn in entgegengesetzter Richtung ablaufen zu lassen, und diese minimale Aenderung kann durch einen Grenzübergang ebenso ganz zum Verschwinden gebracht werden. Denn ein bestimmtes Resultat enthält immer auch einen ganz bestimmten Fehler, und wenn dieser Fehler kleiner ist als jede noch so klein angenommene Grösse, so ist er nothwendig gleich Null.

§ 74. Wir gehen nun über zur Anwendung des ersten Hauptsatzes auf einen solchen aus lauter Gleichgewichtszuständen zusammengesetzten und daher umkehrbaren Prozess. Derselbe lässt sich in einfacher Weise graphisch versinnlichen, dadurch dass die Reihe der nacheinander durchlaufenen Gleichgewichtszustände des Systems als Curve in eine Coordinatenebene eingetragen wird, auf deren Axen die Werthe der unabhängigen Variabeln gemessen werden. Wir wollen als unabhängige Variable zunächst das Volumen V (Abscissenaxe) und den Druck p (Ordinatenaxe) anwenden. Dann entspricht jedem Punkt der Ebene ein bestimmter Zustand der von bestimmter Natur und Masse angenommenen Substanz, und jeder Curve eine bestimmte Reihe von stetig aufeinanderfolgenden Zustandsänderungen derselben. Denken wir uns also einen umkehrbaren Prozess, der die Substanz aus einem Zustand 1 in einen Zustand 2 bringt, so wird er durch eine Curve α bezeichnet, die vom Punkt 1 zum Punkt 2 geht (Fig. 2). Dann ist nach Gleichung (17) die Zunahme der Energie der Substanz:

$$U_2 - U_1 = A + Q$$

wobei A die gesammte aufgewendete äussere Arbeit, Q die im Ganzen von Aussen zugeführte Wärme bedeutet.

§ 75. Der Werth von A lässt sich unmittelbar berechnen. Zunächst setzt sich A durch algebraische Addition aus den Elementararbeiten zusammen, welche während der aufeinanderfolgenden unendlich kleinen, den einzelnen Bogenelementen der Curve α entsprechenden Veränderungen der Substanz von Aussen her auf dieselbe ausgeübt werden. Da nun der äussere Druck wegen der angenommenen Umkehrbarkeit des Prozesses in jedem Augenblick gleich dem der Substanz p zu setzen ist, so ist die

von den äusseren Kräften bei einer unendlich kleinen Veränderung geleistete Arbeit, wie in der Hydrodynamik gezeigt wird, einfach gleich dem Produkte des Druckes p und der Volumenverminderung, unabhängig von der geometrischen Form der Oberfläche der Substanz, also $= -p\,dV$, und mithin die während des ganzen Prozesses geleistete äussere Arbeit:

$$A = -\int_1^2 p\,dV \tag{20}$$

wobei die Integration über die Curve α vom Punkt 1 bis zum Punkt 2 zu erstrecken ist. Wenn p positiv, wie bei Gasen, und $V_2 > V_1$, wie in der Fig. 2, so ist A negativ.

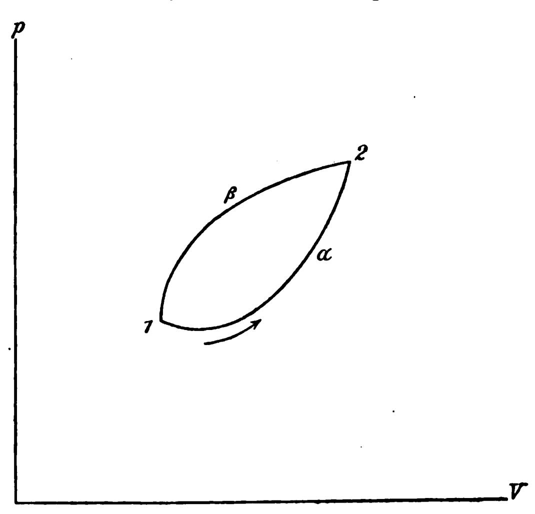


Fig. 2.

Um die Integration ausführen zu können, bedarf es der Kenntniss der Abhängigkeit des Druckes p vom Volumen V, d. h. der Kenntniss der Curve α. Solange nur die Punkte 1 und 2, nicht aber die sie verbindende Curve gegeben ist, hat das Integral garkeinen bestimmten Werth. Erfolgt z. B. der Uebergang von 1 zu 2 auf einer andern Curve β, so fällt das Integral ganz anders aus. Daher ist, wie man sagt, das Differential $p\,dV$ ein „unvollständiges" Differential. Mathematisch betrachtet rührt dieser Umstand daher, dass p ausser von V im Allgemeinen noch von einer anderen Variabeln, der Temperatur ϑ, abhängt,

die sich auf dem Integrationswege α in gewisser Weise mitändern wird. Solange nun α nicht gegeben ist, lässt sich auch nichts über die Abhängigkeit des ϑ von der Integrationsvariabeln V aussagen und die Integration daher nicht ausführen.

Die äussere Arbeit A hat in der Fig. 2 eine sehr anschauliche Bedeutung. Sie ist offenbar gleich dem negativ genommenen Flächeninhalt der ebenen Figur, welche durch die Curve α, die Abscissenaxe und die Ordinaten in den Punkten 1 und 2 begrenzt wird. Auch hieraus erkennt man, dass der Werth von A wesentlich durch den Verlauf der Curve α bedingt ist. Nur für unendlich kleine Zustandsänderungen, d. h. wenn die Punkte 1 und 2 einander unendlich nahe liegen und somit α auf ein Curvenelement zusammenschrumpft, ist A durch den Anfangs- und Endpunkt der Curve allein schon bestimmt.

§ 76. Die zweite der Messung zugängliche Grösse ist die von Aussen zugeführte Wärme Q, welche durch eine calorimetrische Bestimmung zunächst in Calorieen, und durch Multiplication mit dem mechanischen Wärmeäquivalent auch in mechanischen Einheiten ausgedrückt werden kann. Fragen wir nun nach der theoretischen Bestimmung der zugeleiteten Wärme Q. Auch sie setzt sich, wie die äussere Arbeit A, durch algebraische Summation zusammen aus den unendlich kleinen Wärmemengen, welche während der den einzelnen Curvenelementen entsprechenden Elementarprozesse dem Körper zugeführt werden. Doch lässt sich eine solche Elementarwärme nicht, wie die gleichzeitige Elementararbeit, unmittelbar aus der Lage des Curvenelementes berechnen. Man kann zwar, um eine Analogie mit dem Ausdruck der Elementararbeit $-p\,d\,V$ zu schaffen, die Elementarwärme etwa gleich dem Produkt der unendlich kleinen durch sie bewirkten Temperaturerhöhung $d\vartheta$ und einer im Allgemeinen endlichen Grösse C, der Wärmecapacität, setzen; aber dann hat die Grösse C im Allgemeinen keine bestimmte Bedeutung. Denn sie hängt nicht, wie der Faktor p in dem Ausdruck der Elementararbeit, allein von dem augenblicklichen Zustand der Substanz, also von der Lage des betr. Curvenpunktes ab, sondern zugleich auch von der Richtung des Curvenelements. Für eine isotherme Aenderung ist C offenbar $\pm\infty$, weil dann $d\vartheta = 0$, während die zugeleitete Wärme positiv oder negativ sein kann. Für eine „adiabatische“ Aenderung ist $C = 0$, weil dann die zu-

geleitete Wärme gleich Null ist, während die Temperatur sich beliebig ändern kann. C kann also, im Gegensatz zu p, für einen und denselben Punkt alle möglichen Werthe zwischen $+\infty$ und $-\infty$ haben (vgl. § 47). Aus diesem Grunde ist die durch die Zerlegung der zugeleiteten Wärme in die beiden Faktoren $d\vartheta$ und C gesuchte Analogie mit der äusseren Arbeit in einem wesentlichen Punkte unvollständig, und führt im allgemeinen Falle nicht zu einer Vereinfachung des behandelten Problems. Dasselbe gilt von einer anderweitigen Zerlegung der zugeführten Wärmemenge in zwei Faktoren (ϑ und dS, § 120), die nur für ganz spezielle Fälle richtig ist und daher ebenfalls keine allgemeine Eigenschaft der zugeführten Wärme darstellt.

§ 77. Wenn sich somit der Werth der zugeleiteten Wärme Q im Allgemeinen nicht von vorneherein bestimmen lässt, so gestattet andrerseits die Gleichung (17) des ersten Hauptsatzes einige wichtige Schlüsse auf diese Grösse. Zunächst ergiebt sich aus ihr, wenn man den gefundenen Werth (20) von A substituirt:

$$Q = U_2 - U_1 + \int_1^2 p\,dV. \tag{21}$$

Daraus erkennt man, dass der Werth von Q nicht allein durch die Punkte 1 und 2, sondern auch, ebensowie A, durch den Verlauf der sie verbindenden Curve, α oder β, bedingt wird. Mit diesem Satze ist die CARNOT'sche Theorie der Wärme unvereinbar, was schon oben (§§ 51. 52) ausführlich dargelegt wurde.

§ 78. Vollständig berechnen lässt sich Q für den Fall, dass die Substanz schliesslich wieder in ihren Anfangszustand 1 zurückgebracht wird, also einen Kreisprozess durchmacht. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dass man sie zuerst auf dem Wege α in den Zustand 2, und dann auf dem Wege β wieder in den Zustand 1 überführt. Dann ist, wie überhaupt bei Kreisprozessen, nach (18), § 65

$$Q = -A$$

Die gesammte äussere Arbeit ist:

$$A = -\int_1^1 p\,dV,$$

wobei das Integral über die geschlossene Curve 1 α 2 β 1 zu erstrecken ist. A stellt offenbar zugleich den Inhalt des von dieser Curve umschlossenen Flächenstücks vor, positiv, wenn der Kreisprozess in der durch den Pfeil Fig. 2 angegebenen Richtung vor sich geht.

§ 79. Im Folgenden wollen wir uns näher mit dem speziellen Fall beschäftigen, dass die für die Zustandsänderung charakteristische Curve α in ein Element zusammenschrumpft und somit die Punkte 1 und 2 sich unendlich nahe liegen. Dann erhält A den Werth $-p\,dV$, die Energieänderung den Werth dU, und in Folge dessen die von Aussen zugeführte Wärme nach (21) den Werth[1])

$$Q = dU + p\,dV.$$

Auf die Masseneinheit der Substanz bezogen lautet diese Gleichung

$$q = du + p\,dv, \tag{22}$$

wenn die Quotienten von Q, U und V durch die Masse M mit den entsprechenden kleinen Buchstaben bezeichnet werden. Für die folgenden Rechnungen empfiehlt es sich öfter, die Temperatur ϑ als unabhängige Variable zu benutzen, entweder neben v oder neben p. Wir werden die unabhängigen Variabeln jedesmal im Interesse der möglichsten Einfachheit wählen und überall da, wo Verwechslungen möglich sind, den Sinn der Differentiation besonders markiren.

Nun wenden wir die letzte Gleichung auf die wichtigsten umkehrbaren Vorgänge an.

§ 80. Wie schon wiederholt angeführt wurde, kann man die spezifische Wärme einer Substanz in ganz verschiedener Weise definiren, je nach der Art, in welcher man sich die Erwärmung vorgenommen denkt. In jedem Falle hat man für die spezifische Wärme nach § 46 und nach (22):

$$c = \frac{q}{d\vartheta} = \frac{du}{d\vartheta} + p\frac{dv}{d\vartheta}. \tag{23}$$

---

[1]) Nach CLAUSIUS' Vorgang wird dieser Ausdruck gewöhnlich, um seine unendliche Kleinheit anzudeuten, mit dQ bezeichnet. Dies hat jedoch nicht selten zu dem Missverständniss Anlass gegeben, als ob die zugeleitete Wärme das Differential einer bestimmten endlichen Grösse Q wäre. Daher bleiben wir bei der obigen Bezeichnung stehen. Einige Autoren benutzen auch, um das genannte Missverständniss auszuschliessen, die Bezeichnung $d'Q$.

Damit nun die Differentialquotienten einen bestimmten Sinn haben, ist noch eine willkührlich festzusetzende Bedingung erforderlich, welche die Richtung der vorgenommenen Veränderungen anzeigt. Natürlich genügt eine einzige Bedingung, da der Zustand der Substanz nur von zwei Variabeln abhängt.

§ 81. Erwärmung bei constantem Volumen. Hiefür ist:

$$dv = 0\,, \quad c = c_v$$

die spezifische Wärme bei constantem Volumen. Also nach Gleichung (23)

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v \tag{24}$$

oder auch:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \tag{25}$$

§ 82. Erwärmung bei constantem Druck. Hiefür ist:

$$dp = 0\,, \; c = c_p$$

die spezifische Wärme bei constantem Druck. Also nach Gleichung (23):

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \tag{26}$$

oder auch:

$$c_p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right] \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p . \tag{27}$$

Durch Substitution von:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$$

in (26) kann man c_p auch in der Form schreiben:

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$$

oder mit Berücksichtigung von (24)

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p . \tag{28}$$

§ 83. Die Vergleichung von (25) und (27) gestattet durch Elimination von u eine direkte Prüfung der Theorie an der Erfahrung. Es ist nämlich aus (25):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v$$

andrerseits aus (27)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p - p$$

Folglich durch Differentiation des ersten Ausdrucks nach v bei constantem p und des zweiten Ausdrucks nach p bei constantem v und Gleichsetzung beider Werthe:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v} - p\right)$$

oder:

$$(c_p - c_v)\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p\,\partial v} + \frac{\partial c_p}{\partial p}\frac{\partial \vartheta}{\partial v} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\frac{\partial \vartheta}{\partial p} = 1\,. \tag{29}$$

Diese Gleichung enthält nur Grössen, die der Beobachtung zugänglich sind und liefert daher ein Mittel zur Prüfung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie an einer beliebigen homogenen Substanz durch Messungen.

§ 84. Ideale Gase. Die obigen Gleichungen erfahren für ideale Gase beträchtliche Vereinfachungen. Zunächst ist hiefür nach (14)

$$p = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{v} \tag{30}$$

wobei $R = 826 \cdot 10^5$ und m gleich dem (wirklichen oder scheinbaren) Molekulargewicht des Gases. Daher wird:

$$\vartheta = \frac{m}{R}\,p\,v$$

und die Gleichung (29) geht über in:

$$c_p - c_v + p\frac{\partial c_p}{\partial p} - v\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{R}{m}$$

Mehr lässt sich für ein ideales Gas, wenn nur das Boyle-Gay Lussac-Avogadro'sche Gesetz als gültig vorausgesetzt wird, aus dem ersten Hauptsatz allein nicht schliessen.

§ 85. Nun wollen wir die weitere, durch die im § 70 beschriebenen Versuche von Thomson und Joule festgestellte Eigenschaft idealer Gase benutzen, dass ihre innere Energie nur von der Temperatur, nicht vom Volumen abhängt, also nach (19), auf die Masseneinheit bezogen:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta = 0 \tag{31}$$

Daher geht die allgemeine Gleichung:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta dv$$

für ein ideales Gas über in:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta$$

und nach (24):

(32) $$du = c_v \, d\vartheta$$

Ferner folgt dann aus (28):

$$c_p = c_v + p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$$

oder mit Berücksichtigung von (30):

$$c_p = c_v + \frac{R}{m},$$

d. h. die Differenz der spezifischen Wärme eines idealen Gases bei constantem Druck und bei constantem Volumen ist constant. Bezieht man die Wärmecapacität nicht auf die Masseneinheit, sondern auf das Molekulargewicht m des Gases (vgl. § 48), so ist

(33) $$m\,c_p - m\,c_v = R,$$

also die Differenz sogar unabhängig von der Natur des Gases.

§ 86. Direkt messen lässt sich nur die spezifische Wärme bei constantem Druck, weil eine in einem geschlossenen Gefäss von constantem Volumen gehaltene Gasmenge eine viel zu kleine Wärmecapacität besitzt, um gegenüber den äusseren Körpern, zunächst den Gefässwänden, hinlänglich beträchtliche thermische Wirkungen hervorzubringen. Da nun c_v nach (24) ebenso wie u nur von der Temperatur, nicht vom Volumen abhängt, so folgt aus (33) dasselbe für c_p. Dieser Schluss ist zuerst durch die Messungen von Regnault bestätigt worden, welcher überdies fand, dass c_p auch innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturintervalls constant ist. Nach (33) ist also auch c_v in demselben Bereich constant.

Wenn man die Molekularwärmen in Calorieen ausdrückt, so ist natürlich auch die Grösse R noch durch das mechanische Wärmeäquivalent a (§ 61) zu dividiren, und man hat als Differenz der Molekularwärme bei constantem Druck und der bei constantem Volumen:

(34) $$\frac{R}{a} = \frac{826 \cdot 10^5}{419 \cdot 10^5} = 1{,}971\,.$$

§ 87. Folgende Tabelle enthält für einige Gase die direkt gemessene spezifische Wärme und die Molekularwärme bei constantem Druck, sowie die aus Gleichung (33) durch Subtraktion von 1,97 berechnete Molekularwärme bei constantem Volumen, endlich das Verhältniss beider Grössen: $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$.

	Spezifische Wärme bei const. Druck	Molekulargewicht	Molekularwärme bei const. Druck	Molekularwärme bei const. Volumen	Verhältniss $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
Wasserstoff . .	3,410	2	6,82	4,85	1,41
Sauerstoff . .	0,2175	31,9	6,94	4,97	1,40
Stickstoff . . .	0,2438	28	6,83	4,86	1,41
Luft	0,2375	28,8	6,84	4,87	1,41

Bei bedeutender Temperatursteigerung nimmt die spezifische Wärme in der Regel langsam zu. Innerhalb des Temperaturbereichs, in welchem die spezifische Wärme constant ist, lässt sich die Gleichung (32) integriren und liefert:

$$u = c_v \vartheta + \text{const.}, \tag{35}$$

wobei die Integrationsconstante von der Wahl des Nullzustandes für die Energie abhängt. Für den idealen Gaszustand betrachten wir c_p und c_v als durchaus constant und daher die letzte Gleichung als allgemein gültig.

§ 88. Adiabatischer Vorgang. Hiefür ist charakteristisch $q = 0$, und nach Gleichung (22):

$$0 = du + p\,dv.$$

Setzen wir wieder ein ideales Gas voraus, so ergibt die Einsetzung der Werthe von du aus (32) und von p aus (30):

$$0 = c_v\, d\vartheta + \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{v}\, dv \tag{36}$$

oder integrirt:

$$c_v \log\vartheta + \frac{R}{m}\log v = \text{const.}$$

Ersetzt man hierin $\frac{R}{m}$ nach (33) durch $c_p - c_v$ und dividirt durch c_v, so kommt:

$$\log\vartheta + (\gamma - 1)\log v = \text{const.} \tag{37}$$

(d. h. bei adiabatischer Ausdehnung sinkt die Temperatur)

oder, wenn man bedenkt, dass nach der Zustandsgleichung (30):

$$\log p + \log v - \log\vartheta = \text{const.}$$

mit Elimination von v:

$$-\gamma\log\vartheta + (\gamma - 1)\log p = \text{const.}$$

(d. h. bei adiabatischer Druckvermehrung steigt die Temperatur)

oder mit Elimination von ϑ:

$$\log p + \gamma \log v = \text{const.}$$

Die Werthe der Integrationsconstanten ergeben sich aus dem Anfangszustand des Prozesses.

Vergleicht man die letzte Gleichung in der Form:

$$p \cdot v^\gamma = \text{const.} \tag{38}$$

mit dem BOYLE'schen Gesetz: $pv = \text{const.}$, so erkennt man, dass bei adiabatischer Compression das Volumen langsamer mit wachsendem Druck abnimmt als bei isothermischer Compression, entsprechend der gleichzeitig eintretenden Temperaturerhöhung. Die adiabatischen Curven in der pv-Ebene (§ 22) verlaufen daher steiler als die hyperbelförmigen Isothermen.

§ 89. Die adiabatischen Vorgänge können in verschiedener Weise zur Messung des Verhältnisses γ der spezifischen Wärmen benutzt werden und liefern durch die Uebereinstimmung der Resultate mit den aus dem mechanischen Wärmeäquivalent berechneten Werthe von γ eine wichtige Bestätigung der Theorie.

So kann z. B. die Messung der Schallgeschwindigkeit in einem Gase zur Berechnung von γ benutzt werden. Wie in der Hydrodynamik gezeigt wird, ist dieselbe in irgend einer Flüssigkeit: $\sqrt{\frac{dp}{dk}}$, wenn $k = \frac{1}{v}$ die Dichte der Flüssigkeit bedeutet. Da nun wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit der Gase die mit einer Schallbewegung verbundenen Compressionen und Dilatationen nicht isotherm, sondern adiabatisch erfolgen, so hängt bei einem idealen Gase der Druck p von der Dichte k nicht nach dem BOYLE'schen Gesetz $pv = \text{const.}$, sondern nach der Gleichung (38) ab, also:

$$\frac{p}{k^\gamma} = \text{const.},$$

woraus durch Differentiation:

$$\frac{dp}{dk} = \frac{\gamma p}{k} = \gamma p v$$

oder nach (30):

$$\frac{dp}{dk} = \gamma \frac{R}{m} \vartheta, \qquad \gamma = \frac{m}{R \vartheta} \cdot \frac{dp}{dk}.$$

Nun beträgt z. B. in atmosphärischer Luft bei 0° die Schallgeschwindigkeit: $\sqrt{\frac{dp}{dk}} = 33\,280 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, also ist für Luft mit Hülfe

der Zahlenwerthe für m (§ 41), R (§ 84) und ϑ nach der letzten Gleichung:

$$\gamma = \frac{28{,}8}{826 \cdot 10^5} \cdot \frac{33\,280^2}{273} = 1{,}41$$

in Uebereinstimmung mit dem in § 87 berechneten Werth. Natürlich kann man auch umgekehrt den aus der Schallgeschwindigkeit berechneten Werth von $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ dazu benutzen, um c_v in Calorieen und dann aus (33) das mechanische Wärmeäquivalent zu berechnen. Dieser Weg ist zur erstmaligen ziffermässigen Auswerthung des Wärmeäquivalents eingeschlagen worden von Robert Mayer im Jahre 1842. Allerdings gehört wesentlich dazu die in Gleichung (31) ausgedrückte Voraussetzung, dass die innere Energie der Luft nur von der Temperatur abhängt, oder mit anderen Worten, dass die Differenz der spezifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen lediglich durch die äussere Arbeit bedingt ist — ein Satz, der erst seit den § 70 beschriebenen Versuchen von Thomson und Joule als direkt bewiesen angesehen werden darf.

§ 90. Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung eines zusammengesetzteren Prozesses, und zwar eines umkehrbaren Kreisprozesses von besonderer Art, der in der Entwicklung der Thermodynamik eine wichtige Rolle gespielt hat: des sogenannten Carnot'schen Kreisprozesses, um auch auf ihn den ersten Hauptsatz im Einzelnen anzuwenden.

Von einem gewissen Anfangszustand, welcher durch die Werthe ϑ_1 und v_1 charakterisirt sein möge, ausgehend werde die Substanz von der Masse 1 erstens adiabatisch comprimirt, bis die Temperatur auf $\vartheta_2 > \vartheta_1$ gestiegen und das Volumen auf $v_2 < v_1$ vermindert ist (Fig. 3). Hierauf lasse man zweitens die Substanz sich wieder ausdehnen, aber nun. isotherm, indem sie in Verbindung mit einem Wärmebehälter von der constanten Temperatur ϑ_2 gehalten wird, welcher die Ausdehnungswärme Q_2 hergibt; dabei möge das Volumen bis v_2' wachsen. Drittens werde die Substanz noch weiter ausgedehnt, und zwar jetzt adiabatisch, so lange bis die Temperatur wieder auf ϑ_1 gesunken ist; dann habe das Volumen bis v_1' zugenommen. Endlich viertens werde auch das Volumen durch isothermische Compression mit Benutzung eines Wärmebehälters von der constanten

Temperatur ϑ_1, welcher die Compressionswärme aufnimmt, wieder auf den Anfangswerth v_1 zurückgebracht, — Alles auf umkehrbarem Wege, wie es § 71 ff. beschrieben wurde.

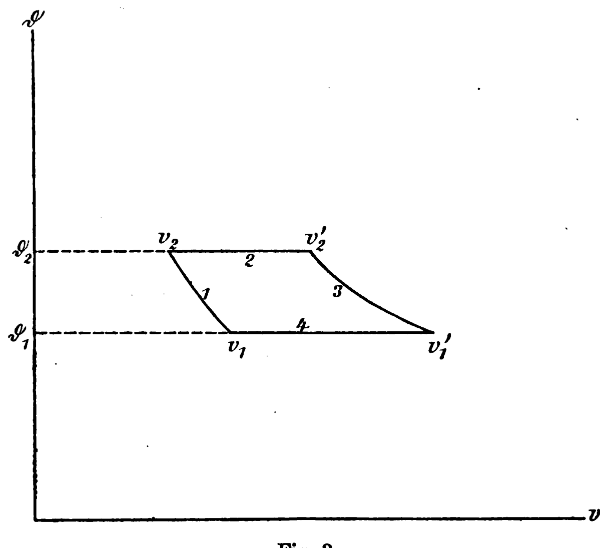


Fig. 3.

Nach dem ersten Hauptsatz ist für diesen Kreisprozess (§ 65) die Summe der dem System von Aussen zugeführten Wärme und der von Aussen aufgewendeten Arbeit:

$$Q + A = 0 \tag{39}$$

Die der Substanz im Ganzen zugeführte Wärme beträgt hier:

$$Q = Q_1 + Q_2 \tag{40}$$

wobei Q_1 und Q_2 die von den beiden Wärmebehältern abgegebenen Wärmemengen bezeichnen (Q_1 ist hier negativ). Die äussere Arbeit A lässt sich aus der adiabatischen und aus der isothermischen Compressibilität der angewandten Substanz berechnen. Dieselbe beträgt nach (20):

$$A = -\int_{v_1\,\vartheta_1}^{v_2\,\vartheta_2} p\,dv - \int_{v_2\,\vartheta_2}^{v_2'\,\vartheta_2} p\,dv - \int_{v_2'\,\vartheta_2}^{v_1'\,\vartheta_1} p\,dv - \int_{v_1'\,\vartheta_1}^{v_1\,\vartheta_1} p\,dv$$

wobei die erste und die dritte Integration auf adiabatischem Wege, die zweite und die vierte auf isothermischem Wege zu erfolgen hat.

Setzen wir von nun an ein ideales Gas voraus, so lassen sich die vier Integrale leicht berechnen. Es wird nämlich durch Berücksichtigung von (30) und (36):

$$A = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c_v \, d\vartheta - \frac{R}{m} \int_{v_2}^{v_2'} \frac{\vartheta_2}{v} dv + \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} c_v \, d\vartheta - \frac{R}{m} \int_{v_1'}^{v_1} \frac{\vartheta_1}{v} dv \qquad (41)$$

Die Arbeit bei der adiabatischen Compression im ersten Theil des Prozesses ist also gerade gleich und entgegengesetzt der Arbeit bei der adiabatischen Ausdehnung im dritten Theil des Prozesses und hebt sich mit dieser fort. Es bleiben übrig die isothermischen Arbeiten:

$$A = -\frac{R}{m} \left(\vartheta_2 \log \frac{v_2'}{v_2} + \vartheta_1 \log \frac{v_1}{v_1'} \right)$$

Nun ist aber der Zustand $v_2 \, \vartheta_2$ aus dem Zustand $v_1 \, \vartheta_1$ durch einen adiabatischen Vorgang entstanden, also ist nach (37):

$$\log \vartheta_2 + (\gamma - 1) \log v_2 = \log \vartheta_1 + (\gamma - 1) \log v_1$$

und ebenso ist für den anderen adiabatischen Vorgang, der von $v_2' \, \vartheta_2$ bis $v_1' \, \vartheta_1$ führt:

$$\log \vartheta_2 + (\gamma - 1) \log v_2' = \log \vartheta_1 + (\gamma - 1) \log v_1'.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt unmittelbar:

$$\frac{v_2'}{v_2} = \frac{v_1'}{v_1}$$

und daher:

$$A = -\frac{R}{m} (\vartheta_2 - \vartheta_1) \log \frac{v_1'}{v_1}$$

Da in unserem Fall $\vartheta_2 > \vartheta_1$ und $\frac{v_1'}{v_1} = \frac{v_2'}{v_2} > 1$, so ist hier die gesammte von Aussen auf das Gas ausgeübte Arbeit A negativ, d. h. es ist äussere Arbeit im Ganzen nicht aufgewendet, sondern gewonnen worden. Dagegen ist in Folge von (39) und (40)

$$Q = Q_1 + Q_2 = -A \qquad (42)$$

positiv, d. h. der Wärmebehälter von der Temperatur ϑ_2 hat mehr Wärme abgegeben, als der Wärmebehälter von der Temperatur ϑ_1 aufgenommen hat.

Der Werth von A in die letzte Gleichung eingesetzt ergibt:

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{R}{m} (\vartheta_2 - \vartheta_1) \log \frac{v_1'}{v_1}. \qquad (43)$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung erhellt sogleich aus der direkten Berechnung der Grössen Q_1 und Q_2 einzeln. Während

nämlich der Wärmebehälter ϑ_2 in Funktion ist, dehnt sich das Gas isotherm aus, seine Energie bleibt also ungeändert, und die von Aussen zugeführte Wärme ist der äusseren Arbeit gleich und entgegengesetzt. Daher hat man durch Vergleich mit dem zweiten Integral in (41):

$$Q_2 = \frac{R}{m}\,\vartheta_2 \log \frac{v_2'}{v_2} = \frac{R}{m}\,\vartheta_2 \log \frac{v_1'}{v_1}$$

und ebenso durch Vergleich mit dem vierten Integral in (41):

$$Q_1 = \frac{R}{m}\,\vartheta_1 \log \frac{v_1}{v_1'} = -\frac{R}{m}\,\vartheta_1 \log \frac{v_1'}{v_1}$$

in Uebereinstimmung mit der Gleichung (43).

Es besteht also zwischen den Grössen Q_1, Q_2, A ausser der Relation (42) noch die andere:

$$(44) \qquad Q_1 : Q_2 : A = (-\vartheta_1) : \vartheta_2 : (\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

§ 91. Wir wollen nun das Resultat aller Wirkungen ins Auge fassen, welche bei der Ausführung des beschriebenen Carnot'schen Kreisprozesses in der Natur auftreten. Zu dem Zweck vergleichen wir den durch den Prozess schliesslich hervorgerufenen Zustand mit dem am Anfang des Prozesses herrschenden Zustand. Das Gas selber hat durch den Prozess im Ganzen gar keine Aenderung erfahren, es hat gewissermassen nur als Zwischenträger gedient, um anderweitige Aenderungen zu vermitteln, wir können dasselbe also bei der Vergleichung des Endzustandes mit dem Anfangszustand ganz ausser Betracht lassen. Dagegen haben die beiden Wärmebehälter ihren Zustand geändert und ausserdem ist eine gewisse positive äussere Arbeit $A' = -A$ gewonnen worden, d. h. es befinden sich am Schluss des Prozesses etwa gewisse Gewichte, die bei der Compression und bei der Ausdehnung verwendet wurden, auf einer grösseren Höhe als am Anfang, oder es ist eine elastische Feder, die zu dem gleichen Zweck diente, am Schluss stärker gespannt als sie es am Anfang war. Andrerseits hat der Wärmebehälter ϑ_2 die Wärmemenge Q_2 abgegeben, der kältere Wärmebehälter ϑ_1 die kleinere Wärmemenge $Q_1' = -Q_1$ empfangen, und die verschwundene Wärme ist äquivalent der gewonnenen Arbeit. Man kann das kurz so ausdrücken, dass man sagt: Die Wärmemenge Q_2 von der Temperatur ϑ_2 ist zum einen Theil (Q_1') zur tieferen Temperatur ϑ_1 übergegangen, zum andern Theil ($Q_2 - Q_1' = Q_2 + Q_1$) in Arbeit verwandelt worden. Man hat also in dem Carnot'schen

Kreisprozess, ausgeführt mit einem idealen Gase, ein Mittel, um einem Körper Wärme zu entziehen und dafür Arbeit zu gewinnen, ohne dass irgend eine andere Veränderung in der Natur eintritt, als dass ausserdem eine gewisse andere Wärmemenge aus einem Körper von höherer Temperatur zu einem Körper von tieferer Temperatur übergeht.

Da der beschriebene Prozess aber umkehrbar ist, so kann man ihn auch in der Weise realisiren, dass bei unveränderten Temperaturen und Volumina die Grössen Q_1, Q_2, A ihr Vorzeichen ändern. Dann ist Q_1 und A positiv, $Q_2 = - Q_2'$ negativ, d. h. der wärmere Behälter ϑ_2 empfängt die Wärme Q_2', und zwar zum Theil (Q_1) aus dem kälteren Behälter ϑ_1, zum Theil aus aufgewendeter Arbeit (A). Man hat also in dem umgekehrt ausgeführten CARNOT'schen Prozess ein Mittel, um Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper zu schaffen, ohne dass irgend eine andere Veränderung in der Natur eintritt, als dass ausserdem eine gewisse Arbeit in Wärme verwandelt wird. Wir werden später sehen, dass für den Erfolg des CARNOT'schen umkehrbaren Kreisprozesses die Natur des Zwischenträgers principiell unwesentlich ist, dass also ein ideales Gas darin von keiner anderen Substanz übertroffen oder unterboten wird. (vergl. § 137).

III. Capitel. Anwendungen auf nichthomogene Systeme.

§ 92. Ein grosser Theil der im vorigen Capitel besprochenen Sätze ist ohne Weiteres auch auf den Fall anwendbar, dass die dort behandelte Substanz im Innern nicht vollständig homogen ist, und insofern kann für eine Reihe von allgemeinen Fragen auf die dortigen Ausführungen verwiesen werden. Hier werden vorwiegend nur diejenigen Erscheinungen Gegenstand der Untersuchung sein, welche für die Inhomogenität eines Systems charakteristisch sind.

Wir betrachten im Folgenden ein System, welches aus einer Anzahl neben einander gelagerter, durch bestimmte Trennungsflächen geschiedener homogener (§ 67) Körper zusammengesetzt ist. Ein solches System kann chemisch homogen sein oder nicht. Den ersten Fall haben wir unter Umständen bei einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf, insofern die

Flüssigkeit aus ebensolchen Molekülen bestehen kann wie der Dampf. Den zweiten Fall haben wir beim Beginn irgend einer chemischen Reaktion, insofern eine Substanz mit einer chemisch differenten in Berührung ist. Ob ein System physikalisch homogen ist oder nicht, lässt sich durch Aufsuchung etwaiger Trennungsflächen innerhalb des Systems, eventuell auch durch andere Mittel, z. B. bei Emulsionen durch Messung der Dampfspannung oder des Gefrierpunktes (§ 223), in den meisten Fällen zu unzweifelhafter Entscheidung bringen, viel schwieriger und bis jetzt nur in besonderen Fällen gelungen ist die Beantwortung der Frage, ob ein System chemisch homogen ist, d. h. aus gleichartigen Molekülen besteht. Daher legen wir auch die erstere und nicht die letztere Eintheilung unserer Untersuchung zu Grunde.

§ 93. Ein Charakteristikum der Vorgänge in nichthomogenen Systemen sind die im Allgemeinen beträchtlichen dabei eintretenden Temperaturänderungen, z. B. beim Verdampfen oder beim Oxydiren. Die Aufrechterhaltung der Anfangstemperatur und des Anfangsdrucks erfordert dann einen beträchtlichen Wärmeaustausch mit der Umgebung und eine entsprechende äussere Arbeit. Ersterer ist aber in der Regel viel bedeutender als letztere, die bei den meisten chemischen Vorgängen ganz vernachlässigt werden kann. Daher misst man in der Thermochemie die äusseren Wirkungen:

$$Q + A = U_2 - U_1 \tag{45}$$

gewöhnlich in Calorieen (calorisches Aequivalent der äusseren Wirkungen). Die äussere Arbeit A erscheint darin nur als ein untergeordnetes Glied. Da ferner die meisten chemischen Vorgänge mit Temperaturerhöhung, also, wenn die Anfangstemperatur wiederhergestellt wird, mit Wärmeabgabe nach Aussen verlaufen (exothermische Vorgänge), so bezeichnet man in der Thermochemie die behufs Wiederherstellung der Anfangstemperatur nach Aussen abzugebende Wärmemenge als „positive Wärmetönung" des Prozesses. In unseren Rechnungen werden wir daher für einen Prozess mit positiver Wärmetönung (z. B. Verbrennung) die von Aussen zugeführte Wärme Q negativ, für einen mit negativer Wärmetönung (Verdampfung, Schmelzung, Dissociation) diese Wärme Q positiv zu nehmen haben.

§ 94. Um die Gleichung (45) thermochemisch zu verwerthen, ist es zweckmässig, zur Bezeichnung der Energie U eines Systems in einem bestimmten Zustand ein Symbol zu benutzen, welches die chemische Natur des Systems unmittelbar erkennen lässt. Ein solches Symbol hat J. THOMSEN eingeführt, indem er die Formeln für das Atomgewicht oder Molekulargewicht der betr. Substanzen in Klammern setzt und dadurch die Energie der entsprechenden Gewichtsmenge, bezogen auf einen beliebigen Nullzustand, ausdrückt. So bezeichnen [Pb], [S], [PbS] die Energieen eines Atoms Blei, Schwefel und eines Moleküls Schwefelblei. Um nun auszudrücken, dass die Bildung eines Moleküls Schwefelblei aus einem Atom Blei und einem Atom Schwefel mit einer Wärmetönung von 18 400 cal verbunden ist, während dagegen die äussere Arbeit zu vernachlässigen ist (§ 98), hat man zu setzen:

$$U_1 = [\mathrm{Pb}] + [\mathrm{S}]$$
$$U_2 = [\mathrm{PbS}]$$
$$A = 0, \qquad Q = -18\,400\,\mathrm{cal}$$

und die Gleichung (45) wird:

$$-18\,400\,\mathrm{cal} = [\mathrm{PbS}] - [\mathrm{Pb}] - [\mathrm{S}]$$

oder, in der üblichen Schreibweise:

$$[\mathrm{Pb}] + [\mathrm{S}] - [\mathrm{PbS}] = 18\,400\,\mathrm{cal},$$

d. h. die Energie von Blei und Schwefel in getrenntem Zustand ist um 18 400 cal grösser als im chemisch verbundenen Zustand bei gleicher Temperatur. Durch die Benutzung der Formeln für das Verbindungsgewicht hat man zugleich auch eine Controle dafür, dass die beiden verglichenen Energieen sich auf das nämliche materielle System beziehen. Einfacher noch würde die Gleichung lauten, wenn man den getrennten Zustand der Elemente Pb und S zum Nullzustand wählt. Denn dann wird (§ 64) $[\mathrm{Pb}] = 0$ und $[\mathrm{S}] = 0$ und man hat kürzer:

$$[\mathrm{PbS}] = -18\,400\,\mathrm{cal}.$$

§ 95. Zur genauen Definition des Zustandes einer Substanz, und somit ihrer Energie, ist aber ausser der chemischen Natur und der Gewichtsmenge zunächst noch die Angabe der Temperatur und des Druckes erforderlich. Erstere wird, falls keine besondere Bemerkung darüber gemacht ist, wie auch schon

in dem obigen Beispiel geschehen, als die mittlere Zimmertemperatur, also etwa 18° C., angenommen. Ebenso wird der Druck als Atmosphärendruck vorausgesetzt; derselbe hat übrigens, bei gegebener Temperatur, nur wenig Einfluss auf die Energie, bei idealen Gasen überhaupt keinen [Gleichung (35)].

Ferner bedarf es noch der Angabe des Aggregatzustandes. Man kann denselben, falls Verwechslungen zu befürchten sind, dadurch bezeichnen, dass man für den festen Zustand eckige Klammern wie oben, für den flüssigen runde, und für den gasförmigen geschwungene Klammern anwendet. So bedeutet $[H_2O]$, (H_2O), $\{H_2O\}$ die Energie eines Moleküls Wasser als Eis, als Flüssigkeit, und als Dampf. Daher ist für das Schmelzen bei 0°:

$$(H_2O) - [H_2O] = 80 \cdot 18 = 1440 \text{ cal.}$$

Endlich ist es manchmal wünschenswerth, z. B. bei fester Kohle, Schwefel, Arsen, oder bei isomeren Verbindungen, auch noch eine Angabe über die spezielle Modification der Substanz hinzuzufügen. Das kann jedesmal in besonderer Weise geschehen.

Mit diesen Symbolen lässt sich nun, wie mit bestimmten Grössen, rechnen, und dadurch manche Betrachtung wesentlich abkürzen, die sonst nur durch mehr oder minder verwickelte Ueberlegungen durchzuführen wäre. Vergl. hierzu die Beispiele weiter unten.

§ 96. Zur Bezeichnung der Energie einer Lösung oder Mischung mehrerer Verbindungen kann man die Formeln für die Molekulargewichte mit den entsprechenden Molekülzahlen direkt nebeneinander schreiben. So bedeutet:

$$(H_2SO_4) + 5(H_2O) - (H_2SO_4 \cdot 5H_2O) = 13\,100 \text{ cal,}$$

dass beim Auflösen eines Moleküls Schwefelsäurehydrat in 5 Molekülen Wasser die Wärme 13 100 cal frei wird. Aehnlich gibt die Gleichung:

$$(H_2SO_4) + 10(H_2O) - (H_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 15\,100 \text{ cal}$$

die Wärmetönung beim Auflösen in 10 Molekülen Wasser. Durch Subtraktion der beiden Gleichungen erhält man daraus:

$$(H_2SO_4 \cdot 5H_2O) + 5(H_2O) - (H_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 2000 \text{ cal,}$$

d. h. die Verdünnung einer Lösung von 1 Molekül Schwefelsäurehydrat in 5 Molekülen Wasser mit weiteren 5 Molekülen Wasser ergibt eine Wärmetönung von 2000 cal.

§ 97. Erfahrungsgemäss ruft bei sehr verdünnten Lösungen eine weitere Verdünnung keine merkliche Wärmetönung mehr hervor. Daher ist es zur Bezeichnung der Energie einer sehr verdünnten Lösung häufig garnicht nöthig, die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels besonders anzugeben, und man schreibt kurz:

$$(H_2SO_4) + (aq) - (H_2SO_4aq) = 17\,900 \text{ cal.},$$

um die Wärmetönung auszudrücken, welche bei unendlicher Verdünnung eines Moleküls Schwefelsäurehydrat mit Wasser auftritt. Hierbei bedeutet das Zeichen aq jede beliebige Wassermenge, die zur praktischen Herstellung einer unendlich verdünnten Lösung genügt.

§ 98. Das calorische Aequivalent der äusseren Arbeit A (§ 93) ist bei chemischen Prozessen, in denen nur feste und flüssige Körper vorkommen, wegen der geringen Volumveränderungen gegen die Wärmetönung in der Regel zu vernachlässigen. Dann ergiebt also die Wärmetönung allein die Energieänderung des Systems:

$$U_2 - U_1 = Q$$

und ist in Folge dessen nur vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber von dem sonstigen Verlauf des Prozesses abhängig. Anders ist es im Allgemeinen, wenn gasförmige Körper an der Reaktion betheiligt sind. Nur bei den Verbrennungsprozessen in der „calorimetrischen Bombe“, welche durch die Forschungen besonders von Berthelot und von Stohmann weitgehende Anwendungen erfahren hat, bleibt das Volumen constant und daher die äussere Arbeit = 0. Auch hier entspricht also die gemessene Wärmetönung direkt der eingetretenen Energiedifferenz. Aber in anderen Fällen kann bei der Mitwirkung von Gasen die äussere Arbeit A einen merklichen Betrag annehmen; derselbe ist wesentlich auch durch den Verlauf des Prozesses bedingt. So kann man z. B. ein Gas sich ausdehnen lassen mit einer äusseren Arbeitsleistung, die innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Werth, bis Null herab, haben kann. Da nun die Energiedifferenz $U_2 - U_1$ nur vom Anfangszustand und vom Endzustand des Systems abhängt, so bedingt eine grössere Arbeit, die das System bei Ueberwindung der äusseren Kräfte leistet, immer eine geringere Wärmetönung des Prozesses und umgekehrt, und um letztere zu finden, muß man ausser den Energieen

auch noch die äussere Arbeit kennen. Hierzu bedarf es also der Angabe der äusseren Bedingungen, unter denen der Prozess verläuft.

§ 99. Unter allen äusseren Bedingungen, die einen chemischen Prozess begleiten können, ist die praktisch wichtigste diejenige, dass der Druck constant gleich dem einer Atmosphäre bleibt: $p = p_0$. Dann ist die von Aussen her aufgewendete Arbeit A nach Gleichung (20)

$$A = -\int_1^2 p_0 \, d\, V = p_0 (V_1 - V_2), \tag{46}$$

also gleich dem Produkt des Druckes und der Volumenabnahme des Systems. Dies gibt nach (45):

$$U_2 - U_1 = Q + p_0 (V_1 - V_2) \tag{47}$$

Die Volumenabnahme $V_1 - V_2$ des Systems kann man aber in der Regel, unter Vernachlässigung der Volumenänderungen fester und flüssiger Körper, gleich setzen der Volumenabnahme der gasförmigen Theile des Systems; also nach (16):

$$V_1 - V_2 = R \frac{\vartheta}{p_0} (n_1 - n_2),$$

wobei n_1 und n_2 die Anzahl der gasförmigen Moleküle des Systems vor und nach der Reaktion bedeuten. Daraus ergibt sich das calorische Aequivalent der äusseren Arbeit bei constantem Druck nach (46) und (34)

$$\frac{A}{a} = \frac{p_0 (V_1 - V_2)}{a} = \frac{R}{a} \vartheta (n_1 - n_2) = 1{,}97 \cdot \vartheta \cdot (n_1 - n_2) \text{ cal.}$$

und die Wärmetönung eines Prozesses bei constantem Druck:

$$-Q = U_1 - U_2 + 1{,}97 \cdot \vartheta \cdot (n_1 - n_2) \text{ cal.} \tag{48}$$

Wenn z. B. ein Molekulargewicht Wasserstoff und ein halbes Molekulargewicht Sauerstoff, beide von 18^0, sich bei constantem Druck zu flüssigem Wasser von 18^0 verbinden, so ist zu setzen:

$$U_1 = \{H_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\}$$

$$U_2 = (H_2O)$$

$$n_1 = \tfrac{3}{2}, \qquad n_2 = 0, \qquad \vartheta = 291,$$

also die Verbrennungswärme nach (48):

$$-Q = \{H_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - (H_2O) + 860 \text{ cal.},$$

um 860 cal. grösser, als der Abnahme der Energie, d. h. der Verbrennung ohne äussere Arbeitsleistung entspricht.

§ 100. Schreibt man die Gleichung (47) in der Form:

$$(U + p_0 V)_2 - (U + p_0 V)_1 = Q, \qquad (49)$$

so erkennt man, dass bei Prozessen, die unter constantem Druck p_0 verlaufen, die Wärmetönung nur abhängt vom Anfangszustand und vom Endzustand, ebenso wie das beim gänzlichen Fortfall der äusseren Arbeit zutrifft. Aber hier ist die Wärmetönung nicht gleich der Differenz der Energieen U, sondern gleich der Differenz der Werthe, welche die Grösse $(U + p_0 V)$ am Anfang und am Ende des Prozesses besitzt. Diese Grösse hat Gibbs daher die „Wärmefunktion bei constantem Druck" genannt. Wenn es sich also nur um Prozesse bei constantem Druck handelt, so ist es zweckmässig, die Symbole $\{H_2\}$, (H_2O) u. s. w. ein für alle Mal nicht auf die Energie U, sondern auf die Wärmefunktion bei constantem Druck zu beziehen, deren Differenz dann immer direkt die Wärmetönung ergibt. Diese Bezeichnung wird daher auch im Folgenden angewendet werden.

§ 101. Um die Wärmetönung irgend eines unter constantem Druck verlaufenden chemischen Prozesses zu berechnen, genügt es also, die Wärmefunktion $U + p_0 V$ des an dem Prozess betheiligten materiellen Systems im Anfangszustand und im Endzustand des Prozesses zu kennen. Daher kommt die allgemeine Lösung dieser Aufgabe im Wesentlichen darauf hinaus, die Wärmefunktionen aller möglichen materiellen Systeme in allen möglichen Zuständen zu finden. Sehr häufig bieten sich zur Berechnung der Wärmefunktion verschiedene Wege der Ueberführung aus dem einen Zustand in den andern dar, die dann entweder zur Prüfung der Theorie oder zur Controlle der Genauigkeit der Messungen dienen können. So fand J. Thomsen als Neutralisationswärme einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron mit Natronlauge:

$$(NaHCO_3\,aq) + (NaHO\,aq) - (Na_2CO_3\,aq) = 9200 \text{ cal.}$$

Dagegen als Neutralisationswärme einer Kohlensäurelösung:

$$(CO_2\,aq) + 2\,(NaHO\,aq) - (Na_2CO_3\,aq) = 20\,200 \text{ cal.}$$

Die Subtraction dieser beiden Gleichungen ergibt:

$$(CO_2\,aq) + (NaHO\,aq) - (NaHCO_3\,aq) = 11\,000 \text{ cal.}$$

Das ist die Wärmetönung, welche der Verbindung von Kohlensäure und Natronlauge zu doppeltkohlensaurem Natron entspricht, und die durch eine Messung von BERTHELOT direkt constatirt wurde.

§ 102. Oft ist von zwei verschiedenen Wegen der Ueberführung der eine zur calorimetrischen Verwerthung besser geeignet als der andere. So lässt sich die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff nicht gut direkt messen. THOMSEN oxydirte daher eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür einmal mit Wasserstoffsuperoxyd:

$$(SnCl_2 \cdot 2\,HCl\,aq) + (H_2O_2\,aq) - (SnCl_4\,aq) = 88\,800 \text{ cal.},$$

einmal mit Sauerstoffgas:

$$(SnCl_2 \cdot 2\,HCl\,aq) + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - (SnCl_4\,aq) = 65\,700 \text{ cal.}$$

Die Differenz ergibt:

$$(H_2O_2\,aq) - \tfrac{1}{2}\{O_2\} - (aq) = 23\,100 \text{ cal.}$$

als Wärmetönung bei der Zersetzung von gelöstem Wasserstoffsuperoxyd in gasförmigen Sauerstoff und Wasser.

§ 103. Die Bildungswärme des Kohlenoxydgases aus fester Kohle und Sauerstoff lässt sich deshalb nicht direkt bestimmen, weil Kohle niemals ganz zu Kohlenoxyd, sondern immer zum Theil auch zu Kohlendioxyd verbrennt. Daher bestimmten FAVRE und SILBERMANN erstens die Wärmetönung bei vollständiger Verbrennung der Holzkohle:

$$[C] + \{O_2\} - \{CO_2\} = 97\,000 \text{ cal.},$$

zweitens die Wärmetönung bei Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd:

$$\{CO\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - \{CO_2\} = 68\,000 \text{ cal.}$$

Daraus durch Subtraktion:

$$[C] + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - \{CO\} = 29\,000 \text{ cal.},$$

die gesuchte Bildungswärme des Kohlenoxydgases.

§ 104. Hienach führt die Anwendung der Theorie auch dazu, Wärmetönungen von Prozessen zu berechnen, die garnicht direkt ausführbar sind. Denn sobald die Wärmefunktion eines Systems auf irgend einem Wege gefunden worden ist, kann man sie mit beliebigen anderen Wärmefunktionen in Vergleich bringen.

Es handle sich z. B. darum, die Bildungswärme von flüssigem Schwefelkohlenstoff aus fester Kohle und festem Schwefel, die sich nicht direkt verbinden, zu bestimmen. Hiezu kann man folgende messbare Vorgänge benutzen:

Die Verbrennung von festem Schwefel zu gasförmiger schwefliger Säure:

$$[S] + \{O_2\} - \{SO_2\} = 71\,100 \text{ cal.}$$

Die Verbrennung von fester Kohle zu Kohlensäure:

$$[C] + \{O_2\} - \{CO_2\} = 97\,000 \text{ cal.}$$

Die Verbrennung von gasförmigem Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und schwefliger Säure:

$$\{CS_2\} + 3\{O_2\} - \{CO_2\} - 2\{SO_2\} = 265\,100 \text{ cal.}$$

Die Condensation von Schwefelkohlenstoffdampf:

$$\{CS_2\} - (CS_2) = 6400 \text{ cal.}$$

Die Elimination aller übrigen Größen auf rein rechnerischem Wege ergibt die gesuchte Bildungswärme:

$$[C] + 2[S] - (CS_2) = -19\,500 \text{ cal.},$$

also negativ.

Es ist die wichtigste Methode der organischen Thermochemie, die Bildungswärme einer Verbindung aus ihren Bestandtheilen dadurch zu bestimmen, dass man einmal die Verbindung, das andere Mal deren Bestandtheile verbrennt.

Methylwasserstoff (Grubengas) liefert bei vollständiger Verbrennung zu Kohlensäure und flüssigem Wasser:

$$\{CH_4\} + 2\{O_2\} - \{CO_2\} - 2(H_2O) = 211\,900 \text{ cal.}$$

Dagegen ist

$$\{H_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - (H_2O) = 68\,400 \text{ cal.} \qquad (50)$$

$$[C] + \{O_2\} - \{CO_2\} = 97\,000 \text{ cal.}$$

Folglich, durch Elimination, die Bildungswärme von Methylwasserstoff aus fester Kohle und Wasserstoffgas:

$$[C] + 2\{H_2\} - \{CH_4\} = 21\,900 \text{ cal.}$$

§ 105. Im Allgemeinen wird die einer bestimmten, unter constantem Druck verlaufenden Umwandlung entsprechende äussere Wärme Q von der Temperatur abhängen, bei der die

Umwandlung sich vollzieht. Hiefür liefert der erste Hauptsatz der Wärmetheorie folgende Beziehung:

Aus der Gleichung (49) folgt für irgend eine Temperatur ϑ:

$$(U_2 + p_0 V_2)_\vartheta - (U_1 + p_0 V_1)_\vartheta = Q_\vartheta,$$

für eine andere Temperatur ϑ':

$$(U_2 + p_0 V_2)_{\vartheta'} - (U_1 + p_0 V_1)_{\vartheta'} = Q_{\vartheta'}$$

und durch Subtraktion:

$$Q_{\vartheta'} - Q_\vartheta = [(U_2 + p_0 V_2)_{\vartheta'} - (U_2 + p_0 V_2)_\vartheta] - [(U_1 + p_0 V_1)_{\vartheta'} - (U_1 + p_0 V_1)_\vartheta]$$

d. h. die Differenz der Wärmetönungen $(Q_\vartheta - Q_{\vartheta'})$ ist gleich der Differenz der Wärmemengen, die zugeführt werden müssen, um das System einmal vor der Umwandlung (Zustand 1), das andere Mal nach vollendeter Umwandlung (Zustand 2), von ϑ auf ϑ' zu bringen.

So findet man den Einfluss der Temperatur auf die Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu flüssigem Wasser, wenn man die Wärmecapacität des Knallgases: $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ vergleicht mit derjenigen des flüssigen Wassers: H_2O. Die erstere ist gleich der Molekularwärme des Wasserstoffs + der halben Molekularwärme des Sauerstoffs; also nach der Tabelle § 87:

$$6{,}82 + 3{,}47 = 10{,}29,$$

die letztere ist

$$1 \cdot 18 = 18.$$

Die Differenz beider Zahlen beträgt $- 7{,}71$. Also nimmt die Verbrennungswärme eines Moleküls Wasserstoff mit jedem Temperaturgrad um 7,7 cal. ab.

Dritter Abschnitt.

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie.

I. Capitel. Einleitung.

§ 106. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie hat einen von dem ersten Hauptsatz wesentlich verschiedenen Inhalt, da er eine Frage behandelt, die von diesem garnicht berührt wird, nämlich die Frage nach der Richtung eines in der Natur eintretenden Prozesses. Nicht jede Veränderung nämlich, welche mit dem Princip der Erhaltung der Energie verträglich ist, genügt auch den weitergehenden Bedingungen, die der zweite Hauptsatz den in der Natur wirklich vor sich gehenden Prozessen auferlegt; oder mit anderen Worten: das Energieprincip reicht noch keineswegs aus zur eindeutigen Bestimmung der natürlichen Vorgänge.

Wenn z. B. zwischen zwei Körpern von verschiedener Temperatur Wärmeaustausch durch Leitung stattfindet, so verlangt der erste Hauptsatz oder das Princip der Erhaltung der Energie nur, dass die von dem einen Körper abgegebene Wärmemenge gleich ist der von dem andern Körper aufgenommenen Wärmemenge. Ob aber die Wärmeleitung in der Richtung vom wärmeren zum kälteren Körper erfolgt oder umgekehrt, daraus lässt sich aus dem Energieprincip allein nicht das Mindeste schliessen. Ueberhaupt ist die Frage nach der Grösse der Temperatur dem Energieprincip an sich fremd, wie schon daraus hervorgeht, dass man durch dieses Princip nicht zu einer exakten Definition der Temperatur geführt wird.

Ganz ebenso enthält die allgemeine Gleichung (17) des ersten Hauptsatzes keine Aussage über die Richtung des betr. Vorgangs, z. B. die spezielle Gleichung (50):

$$\{H_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - (H_2O) = 68\,400 \text{ cal.}$$

bedeutet nur, dass, wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff bei constantem Druck zu flüssigem Wasser verbinden, die Herstellung der anfänglichen Temperatur eine bestimmte Wärme-

abgabe an die Umgebung erfordert, und umgekehrt, dass diese Wärme gebunden wird, wenn das Wasser sich in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt; sie ertheilt aber keinen Aufschluss darüber, ob sich Knallgas wirklich zu Wasser verbindet, oder ob sich Wasser in Knallgas zersetzt, oder ob der Prozess überhaupt in irgend einer Richtung direkt vor sich gehen kann (vgl. § 104). Vom Standpunkt des ersten Hauptsatzes aus betrachtet erscheinen also Anfangszustand und Endzustand eines jeden Prozesses als vollkommen gleichwerthig.

§ 107. Es gibt allerdings einen singulären Fall, wo das Energieprincip allein einem Prozesse eine ganz bestimmte Richtung vorschreibt; dieser Fall tritt dann ein, wenn sich das betrachtete System in einem Zustand befindet, für den eine der verschiedenen Energiearten ein absolutes Maximum oder ein absolutes Minimum besitzt. Dann kann nämlich eine Veränderung offenbar nur in dem Sinne erfolgen, dass die betr. Energie abnimmt, bez. zunimmt. Dieser singuläre Fall findet sich z. B. verwirklicht in der Mechanik, wenn ein Punktsystem ruht, wenn also die kinetische Energie ein absolutes Minimum ist; d. h. in einem ruhenden Punktsystem ist jede Veränderung mit einer Zunahme der kinetischen, folglich, falls keine Einwirkungen von Aussen stattfinden, mit einer Abnahme der potentiellen Energie verknüpft. Hieraus entspringt ein wichtiger Satz der Mechanik, der die Richtung von selbst eintretender Bewegungen charakterisirt und dadurch auch zur Fixirung der allgemeinen mechanischen Gleichgewichtsbedingung führt. Denn wenn ausser der kinetischen auch die potentielle Energie ein Minimum ist, so kann offenbar überhaupt keine Veränderung eintreten, da sich dann keine der beiden Energieen auf Kosten der andern vergrössern kann, und das System muss in Ruhe bleiben.

Befindet sich z. B. eine schwere Flüssigkeit in zwei communicirenden Röhren auf verschiedenen Niveauhöhen im Ruhezustand, so muss die Bewegung in dem Sinne eintreten, dass das höhere Niveau sinkt, das tiefere steigt, weil dabei der Schwerpunkt des Systems tiefer gelegt wird und dadurch die potentielle Energie, deren Werth mit der Höhe des Schwerpunkts wächst, vermindert wird. Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn die Höhe des Schwerpunkts und mit ihr die potentielle Energie ein

Minimum ist, d. h. wenn die Flüssigkeit in beiden Röhren gleich hoch steht. Sobald aber über den Geschwindigkeitszustand der Flüssigkeit keine besondere Voraussetzung eingeführt wird, verliert jener Satz seine Gültigkeit, die potentielle Energie braucht nicht abzunehmen, und das höhere Niveau kann ebensogut steigen wie sinken.

Würde man in der Wärme auch einen Zustand minimaler Energie kennen, so würde für diesen, aber auch nur für diesen singulären Zustand, ein ähnlicher Satz gelten. Da jedoch in Wirklichkeit nicht einmal dieses zutrifft, so ist es aussichtslos, die allgemeinen Gesetze der Richtung thermodynamischer Veränderungen, sowie des thermodynamischen Gleichgewichts auf entsprechende Sätze in der Mechanik, die nur für ruhende Systeme gelten, zurückführen zu wollen.

§ 108. Obwohl aus diesen Darlegungen ersichtlich ist, dass das Energieprinzip im Allgemeinen nicht dazu dienen kann, die Richtung eines thermodynamischen Prozesses und damit auch die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts zu bestimmen, so haben doch, wesentlich im Anschluss an den im vorigen Paragraphen besprochenen Satz der Mechanik, die Versuche bis zum heutigen Tag fortgedauert, das Energieprincip in der einen oder anderen Weise zu dem bezeichneten Zweck nutzbar zu machen, und dadurch hat der zweite Hauptsatz, der seinerseits gerade diesem Zwecke dient, in manchen Darstellungen ein ganz unklares Ansehen erhalten. Man sucht ihn stellenweise immer noch gewissermassen als einen Theil des Energieprincips hinzustellen, indem man alle Untersuchungen, welche sich mit diesen Fragen beschäftigen, unter der hierfür zu engen Bezeichnung „Energetik" zusammenfasst. Der zweite Hauptsatz kommt mit dem Begriff der Energie nicht aus, er lässt sich keineswegs dadurch erschöpfend behandeln, dass man jeden Naturvorgang in eine Reihe Energieverwandlungen zerlegt und nun nach der Richtung jeder einzelnen Verwandlung fragt. Man kann freilich in jedem einzelnen Falle die verschiedenen Energiearten namhaft machen, die sich gegenseitig umsetzen; denn das Energieprincip muss ja immer erfüllt sein. Aber es bleibt immer eine gewisse Willkühr darin bestehen, wie man die Bedingungen der Verwandlungen ausdrückt, und diese Willkühr lässt sich durch keine allgemeine Festsetzung eindeutig beseitigen.

So findet man manchmal den zweiten Hauptsatz dahin charakterisirt, dass die Verwandlung von Arbeit in Wärme vollständig, die von Wärme in Arbeit dagegen nur unvollständig stattfinden könne, in der Weise, dass jedesmal, wenn ein Quantum Wärme in Arbeit verwandelt wird, zugleich nothwendigerweise ein anderes Quantum Wärme eine entsprechende, als Compensation dienende Verwandlung, z. B. Uebergang von höherer in tiefere Temperatur, durchmachen müsse. Dieser Ausspruch ist in gewissen ganz speziellen Fällen richtig; ganz allgemein genommen trifft er aber durchaus nicht das Wesen der Sache, wie der Deutlichkeit halber an einem einfachen Beispiel gezeigt werden soll. Eine der allerwichtigsten mit der Entdeckung des Energieprincips verknüpften Errungenschaften für die Wärmetheorie ist der in der Gleichung (19) (§ 70) ausgesprochene Satz, dass die gesammte innere Energie eines idealen Gases lediglich von der Temperatur abhängt und nicht vom Volumen. Lässt man nun ein ideales Gas sich unter Arbeitsleistung ausdehnen, und verhindert man die Abkühlung des Gases durch gleichzeitige Zuleitung von Wärme aus einem Wärmebehälter von höherer Temperatur, so behält das Gas mit seiner Temperatur zugleich auch seine Energie unverändert bei, und man kann sagen, dass die vom Reservoir abgegebene Wärme vollständig in Arbeit verwandelt wird, ohne dass sonst irgendwo ein Energieumsatz stattfindet. Gegen diesen Ausspruch lässt sich nicht das mindeste Thatsächliche einwenden. Nur durch eine veränderte Betrachtungsweise, die aber nicht den physikalischen Thatbestand, sondern nur die Auffassung desselben modificirt, also auch durch Thatsachen weder gestützt noch widerlegt werden kann, lässt sich der Satz von der „unvollständigen Verwandelbarkeit der Wärme in Arbeit“ aufrecht erhalten, nämlich mit Hülfe der Einführung neuer, nur *ad hoc* ersonnener Energiearten, indem man die Energie des Gases in mehrere Theile zerlegt, die dann einzeln auch vom Volumen abhängen können. Diese Zerlegung muss aber für verschiedene Fälle in verschiedener Weise vorgenommen werden, z. B. für isothermische Prozesse anders als für adiabatische, und erfordert auch für physikalisch einfache Fälle ziemlich verwickelte Betrachtungen. Nun ist von vornherein einleuchtend, dass man aus einer noch so künstlichen Definition, selbst wenn sie in sich keinen Widerspruch enthält,

niemals eine neue Thatsache ableiten kann; und um eine solche handelt es sich, wenn man vom ersten Hauptsatz der Wärmetheorie zum zweiten Hauptsatz übergeht.

§ 109. Um die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes klar hervortreten zu lassen, gibt es nur einen einzigen Weg: man führt ihn auf Thatsachen zurück dadurch, dass man Sätze aufstellt, die sich durch Experimente bestätigen oder widerlegen lassen. Ein solcher Satz nun ist der folgende: es ist auf keinerlei Weise möglich, einen Vorgang, in welchem Wärme durch Reibung entsteht, vollständig rückgängig zu machen. In ausführlicherer Erläuterung, etwa mit Exemplification auf die oben § 60 besprochenen, zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents von Joule angestellten Reibungsversuche, soll dies besagen: wenn die herabfallenden Gewichte durch die Reibung der Schaufelräder im Wasser oder Quecksilber Wärme erzeugt haben, so lässt sich kein Verfahren ersinnen, das den Anfangszustand jenes Prozesses in der ganzen Natur genau wiederherstellt, d. h. die Gewichte wieder auf die ursprüngliche Höhe schafft, die Flüssigkeit entsprechend abkühlt, und sonst keine Veränderungen zurücklässt. Was dabei an technischen Hilfsmitteln, Maschinen mechanischer, thermischer, chemischer, elektrischer Art verwendet wird, ist ganz gleichgültig. Die in dem Worte „vollständig" ausgesprochene Bedingung soll nur die sein, dass schliesslich überall wieder genau der bekannte Anfangszustand des Reibungsprozesses hergestellt ist, wozu auch nothwendig gehört, dass alle etwa benutzten Materialien und Maschinen am Schluss sich wieder genau in demselben Zustand befinden wie am Anfang, als man sie in Benutzung nahm.

Dieser Satz ist nicht *a priori* beweisbar, er stellt auch keine Definition vor, sondern er enthält eine bestimmte, in jedem Einzelfall genau zu präcisirende Behauptung, welche durch Thatsachen geprüft werden kann dadurch, dass man wirklich Versuche in der bezeichneten Richtung anstellt: er ist also entweder richtig oder falsch.

§ 110. Ein anderer derartiger, hiemit in engem Zusammenhang stehender Satz ist der folgende: Es ist auf keinerlei Weise möglich, einen Vorgang, bei welchem sich ein Gas ohne äussere Arbeitsleistung und ohne äussere Wärmezufuhr, also mit constanter Gesammtenergie ausdehnt (wie § 68 beschrieben), voll-

ständig rückgängig zu machen — das Wort „vollständig“ immer in demselben Sinn genommen wie oben. Wollte man den Versuch dazu machen, so könnte man z. B. das Gas, nachdem es seinen neuen Gleichgewichtszustand angenommen hat, zunächst auf sein altes Volumen comprimiren, etwa durch Herabsinkenlassen eines Gewichts. Dann wird äussere Arbeit aufgewendet und zugleich das Gas entsprechend erwärmt. Damit ist an und für sich noch nichts bewiesen, es kommt vielmehr jetzt darauf an, das Gas ganz in seinen ehemaligen Zustand zu bringen und das benutzte Gewicht wieder heraufzuschaffen. Leitet man nun, um das Gas auch auf seine alte Temperatur zurückzubringen, die Compressionswärme bei constant gehaltenem Volumen ab, etwa in ein kühleres Wärmereservoir, so müsste, damit der Prozess vollständig rückgängig wird, dem Reservoir die empfangene Wärme wieder entzogen und ferner das Gewicht auf seine ursprüngliche Höhe gebracht werden, ohne dass anderweitige Veränderungen zurückbleiben. Das ist aber genau dieselbe Aufgabe, deren Unausführbarkeit im vorigen Paragraphen behauptet wurde.

§ 111. Ein dritter hiehergehöriger Satz betrifft die Wärmeleitung. Gesetzt, ein Körper nehme durch Leitung eine gewisse Wärmemenge von einem anderen, höher temperirten, auf, und es handle sich darum, diesen Prozess vollständig rückgängig zu machen, d. h. die Wärme zurückzuschaffen, ohne dass anderweitige Veränderungen in der Natur übrig bleiben. In der Beschreibung des Carnot'schen umkehrbaren Kreisprozesses (§ 91) ist schon darauf hingewiesen worden, dass man es stets in der Hand hat, einem Wärmebehälter Wärme zu entziehen und dieselbe auf einen wärmeren Behälter zu übertragen, ohne dass irgendwelche andere Veränderungen zurückbleiben, als dass eine gewisse Arbeit verbraucht ist und die ihr äquivalente Wärme sich in einem der beiden Reservoire vorfindet. Die Aufgabe, den Prozess der Wärmeleitung vollständig rückgängig zu machen, wäre also gelöst, wenn man auch noch die letztgenannte Wärme wieder entfernen und dafür die entsprechende Arbeit gewinnen könnte, ohne anderweitige Veränderungen, was wiederum auf das in § 109 als unausführbar bezeichnete Problem hinauskommt.

Weitere Beispiele von Prozessen, an die sich ganz dieselben Betrachtungen knüpfen lassen, wären die Diffusion, das Gefrieren unterkühlter Flüssigkeit, die Condensation übersättigten Dampfes,

jeder explosive Vorgang, überhaupt jeder Uebergang eines Systems in einen stabileren Zustand.

§ 112. Ein Prozess, der auf keine einzige Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann, heisst „irreversibel“, alle anderen Prozesse „reversibel“. Damit ein Prozess irreversibel ist, genügt es also nicht, dass er sich nicht direkt umkehren lässt — das ist auch bei vielen mechanischen Prozessen der Fall, die nicht irreversibel sind (vergl. § 113) — sondern es wird erfordert, dass es selbst mit Anwendung sämmtlicher in der Natur vorhandenen Reagentien kein Mittel gibt, um, wenn der Prozess abgelaufen ist, allenthalben genau den Anfangszustand wiederherzustellen. Danach besagen die in den letzten Paragraphen besprochenen Sätze, dass die Wärmeerzeugung durch Reibung, die Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeit und äussere Wärme, die Wärmeleitung u. s. w. irreversible Prozesse sind.

§ 113. Gehen wir nun auf die Frage der thatsächlichen Existenz reversibler und irreversibler Prozesse etwas ein. Reversible Prozesse lassen sich, wenigstens in der Idee, unmittelbar in grosser Anzahl angeben. So sind alle diejenigen Prozesse reversibel, welche in der § 71 auseinandergesetzten Ausdrucksweise aus lauter Gleichgewichtszuständen bestehen und daher in allen ihren Theilen direkt umgekehrt werden können, ferner alle vollkommen periodisch verlaufenden Prozesse (ideales Pendel, Planetenbewegung); denn nach Ablauf einer Periode ist der Anfangszustand vollständig wiederhergestellt. Auch alle mit absolut starren Körpern und mit absolut incompressiblen Flüssigkeiten vorgenommenen mechanischen Prozesse, soweit Reibungshindernisse vermieden werden können, sind reversibel. Denn durch Einführung geeigneter, aus absolut festen Führungen, reibungslosen Gelenken und Röhren, undehnbaren Seilen u. s. w. zusammengesetzten Maschinen kann man stets bewirken dass die veränderten Systeme wieder vollständig in den Anfangszustand zurückgeführt werden, ohne dass an diesen Maschinen, die ja selber niemals Arbeit leisten, irgendeine Veränderung zurückbleibt.

Wenn z. B. eine in zwei communicirenden Röhren auf verschiedenen Niveauhöhen befindliche ursprünglich ruhende schwere Flüssigkeit, wie in § 107 beschrieben, durch ihre Schwere in Bewegung geräth, so wird sie vermöge der gewonnenen leben-

digen Kraft die Gleichgewichtslage überschreiten, nach der entgegengesetzten Seite pendeln und schliesslich, da keine Reibung vorausgesetzt ist, genau in ihren Anfangszustand zurückkehren. Dann ist der Prozess vollständig rückgängig geworden und gehört daher zu den reversibeln Prozessen. Sobald aber die Reibung ins Spiel kommt, ist die Reversibilität mindestens fraglich. Ob es überhaupt irreversible Prozesse gibt, kann man von vorneherein nicht wissen und auch nicht beweisen; denn rein logisch genommen ist es sehr wohl denkbar, dass eines Tages ein Mittel aufgefunden würde, durch dessen Anwendung es gelänge, einen bisher als irreversibel angenommenen Prozess, z. B. einen Vorgang, in welchem Reibung oder Wärmeleitung vorkommt, vollständig rückgängig zu machen. Wohl aber lässt sich beweisen — und dieser Beweis wird im nächsten Capitel geführt werden — dass, wenn auch nur in einem einzigen Falle einer der in den §§ 109 ff. als irreversibel bezeichneten Prozesse in Wirklichkeit reversibel wäre, es nothwendig auch alle übrigen in allen Fällen sein müssten. Folglich sind entweder sämmtliche oben angeführte Prozesse wirklich irreversibel, oder es ist kein einziger von ihnen. Ein Drittes ist ausgeschlossen. Im letzteren Falle stürzt der ganze Bau des zweiten Hauptsatzes zusammen, keine der zahlreichen aus ihm hergeleiteten Beziehungen, so viele einzelne auch durch die Erfahrung bestätigt sind, kann mehr als allgemein bewiesen gelten und die Arbeit der Theorie muss von vorne beginnen. (Die sogenannten Beweise der „Energetik" gewähren keinen Ersatz; denn sie stellen sich bei näherer Prüfung sämmtlich nur als mehr oder minder mangelhafte Umschreibungen des zu Beweisenden heraus, was darzulegen hier nicht der Ort ist). Aber gerade in diesem Punkte liegt auch die dem zweiten Hauptsatz innewohnende Kraft. Denn ebenso wie jede einzelne Lücke ihn völlig unhaltbar macht, so kommt auch jede einzelne Bestätigung dem Ganzen zu Gute und verleiht den Schlüssen auch auf scheinbar entfernten Gebieten die volle Bedeutung, die der Satz selber besitzt.

§ 114. Da die Entscheidung darüber, ob ein bestimmter ins Auge gefasster Prozess irreversibel oder reversibel ist, nur davon abhängt, ob er sich auf irgend eine Weise vollständig rückgängig machen lässt oder nicht, so kommt es dabei lediglich

auf die Beschaffenheit des Anfangszustandes und die des Endzustandes des Prozesses an, nicht aber auf seinen sonstigen Verlauf. Denn es handelt sich nur um die Frage, ob man, ausgehend vom Endzustand, auf irgend eine Weise den Anfangszustand ohne anderweitige Aenderung wieder erreichen kann oder nicht. Daher liefert der zweite Hauptsatz für jeden beliebigen in der Natur stattfindenden Prozess eine Beziehung zwischen denjenigen Grössen, welche sich auf den Anfangszustand beziehen, und denjenigen, welche sich auf den Endzustand beziehen. Bei irreversibeln Prozessen ist offenbar der Endzustand durch eine gewisse Eigenschaft vor dem Anfangszustand ausgezeichnet, während bei reversibeln Prozessen diese beiden Zustände in gewisser Hinsicht gleichwerthig sind. Der zweite Hauptsatz lehrt diese charakteristische Eigenschaft der beiden Zustände kennen, er lehrt also auch, falls die beiden Zustände gegeben sind, von vorneherein bestimmen, ob in der Natur ein Uebergang vom ersten zum zweiten oder vom zweiten zum ersten Zustand möglich ist, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben. Dazu müssen aber die beiden Zustände vollkommen genau charakterisirt werden, insbesondere müssen ausser der chemischen Beschaffenheit des in Frage kommenden Systems auch die physikalischen Bedingungen: Aggregatzustand, Temperatur, Druck in beiden Zuständen bekannt sein, ebenso wie das bei der Anwendung des ersten Hauptsatzes erfordert wird.

Die vom zweiten Hauptsatz gelieferte Beziehung wird offenbar um so einfacher lauten, je weniger sich der Endzustand vom Anfangszustand unterscheidet. Daher rührt die grosse Fruchtbarkeit des zweiten Hauptsatzes für Kreisprozesse, die, so verwickelt sie in ihrem Verlauf sonst sein mögen, doch einen von dem Anfangszustand nur wenig verschiedenen Endzustand liefern (vgl. § 91).

§ 115. Da es thatsächlich keinen Prozess in der Natur gibt, der nicht mit Reibung oder Wärmeleitung verbunden wäre, so sind, wenn der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie richtig ist, sämmtliche Naturprozesse in Wirklichkeit irreversibel, und die reversibeln Prozesse bilden nur einen idealen Grenzfall, der aber für die theoretische Beweisführung und für die Anwendung auf Gleichgewichtszustände von erheblicher Wichtigkeit ist.

II. Capitel. Beweis.

§ 116. Da der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie, ebenso wie der erste, ein Erfahrungssatz ist, so kann man von seinem Beweise nur insofern reden, als sein gesammter Inhalt sich aus einem einzigen einfachen Erfahrungssatz von einleuchtender Gewissheit deduciren lässt. Daher stellen wir folgenden Satz als durch die Erfahrung unmittelbar gegeben an die Spitze: „Es ist unmöglich, eine periodisch funktionirende Maschine zu construiren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.“ Eine solche Maschine könnte zu gleicher Zeit als Motor und als Kältemaschine benutzt werden, ohne jeden anderweitigen dauernden Aufwand an Energie und Materialien, sie wäre also jedenfalls die vortheilhafteste von der Welt. Zwar käme sie dem perpetuum mobile nicht gleich; denn sie erzeugt Arbeit keineswegs aus Nichts, sondern aus der Wärme, die sie dem Reservoir entzieht. Deshalb steht sie auch nicht, wie das perpetuum mobile, im Widerspruch mit dem Energieprincip. Aber sie besässe doch den für die Menschheit wesentlichsten Vorzug des perpetuum mobile: Arbeit kostenlos zu liefern. Denn die etwa in dem Erdboden, in der Atmosphäre, im Fahrwasser enthaltene Wärme bietet sich ebenso, wie der Sauerstoff der Luft, immer in unerschöpflicher Menge einem Jeden zur unmittelbaren Benutzung dar. Dieser Umstand ist der Grund, weshalb wir mit dem genannten Satz beginnen. Denn da wir aus ihm den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie deduciren werden, so sichern wir uns damit zugleich die Aussicht, bei jeder etwa entdeckten Abweichung einer Naturerscheinung von dem zweiten Hauptsatz sogleich eine praktisch höchst bedeutungsvolle Nutzanwendung aus ihr ziehen zu können. Sobald nämlich irgend ein Phänomen aufgefunden werden sollte, was einer einzelnen aus dem zweiten Hauptsatz gezogenen Folgerung widerspricht, so müsste der Widerspruch in einer Unrichtigkeit der gemachten allerersten Voraussetzung liegen, und man könnte, an der Hand der Beweisführung zurückgehend, das Phänomen zur Combination der genannten Maschine benutzen. Wir wollen dieselbe im Folgenden zur Abkürzung nach einem Vorschlag von Ostwald ein perpetuum mobile zweiter Art nennen, da sie zu dem zweiten Hauptsatz in derselben Beziehung steht, wie das perpetuum mobile erster

Art zum ersten Hauptsatz. Bei allen Einwänden gegen den zweiten Hauptsatz ist also daran festzuhalten, dass sie sich in letzter Linie, falls in der Beweisführung kein Fehler gefunden wird, immer gegen die Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art richten (vgl. § 136).

§ 117. Aus der Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art folgt zunächst, dass die Erzeugung von Wärme durch Reibung „irreversibel" ist (vgl. die Definition § 112). Gesetzt nämlich, die Wärmeerzeugung durch Reibung sei nicht irreversibel, d. h. man hätte eine Methode, um irgend einen Vorgang, der in Erzeugung von Wärme durch Reibung besteht, auf irgend eine Weise vollständig rückgängig zu machen, so wäre diese Methode eben nichts Anderes als ein perpetuum mobile zweiter Art. Denn das, was die Methode leisten würde, wäre identisch mit dem, was das perpetuum mobile zweiter Art leistet: eine Veränderung, die in nichts Anderem besteht als in Erzeugung von Arbeit und Absorption der äquivalenten Wärme.

§ 118. Daraus folgt weiter, dass auch die Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr irreversibel ist. Gesetzt nämlich, man hätte eine Methode, diesen Prozess vollständig rückgängig zu machen, d. h. ein Gas durch irgend ein Verfahren auf ein kleineres Volumen zu bringen, ohne dass irgendwelche anderweitige Veränderungen zurückbleiben, so könnte man diese Methode sogleich zur Anfertigung eines perpetuum mobile zweiter Art folgendermassen verwerthen. Man lässt das Gas sich unter Arbeitsleistung ausdehnen, ersetzt dem Gase die dabei verausgabte Energie durch Zuleitung von Wärme aus irgend einem Reservoir von gleicher oder höherer Temperatur, und verkleinert dann nach der angenommenen Methode das Volumen des Gases wieder auf den Anfangswerth, ohne dass anderweitige Veränderungen übrig bleiben. Dieser Prozess, beliebig oft wiederholt, stellt eine periodisch funktionirende Maschine vor, durch die weiter nichts bewirkt wird, als dass Arbeit geleistet und ausserdem dem Reservoir Wärme entzogen wird — also ein perpetuum mobile zweiter Art.

Auf Grund des so bewiesenen Satzes, dass die Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeitsleistung und Wärmezufuhr irreversibel ist, wollen wir nun zunächst den Beweis des zweiten

Hauptsatzes durchführen für diejenige Klasse von Körpern, deren thermodynamische Eigenschaften nach allen Richtungen bekannt sind: für ideale Gase.

§ 119. Wenn man ein ideales Gas unendlich langsam comprimirt oder dilatirt und ihm dabei gleichzeitig Wärme von Aussen zuführt oder entzieht, so ist nach der Gleichung (22) in jedem unendlich kleinen Theil des Prozesses für die Masseneinheit:

$$q = du + p\,dv$$

oder, da für ein ideales Gas nach (32)

$$du = c_v\,d\vartheta$$

und nach (14):

$$p = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{v}$$

$$q = c_v\,d\vartheta + \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{v}\,dv.$$

Wenn nun die Zustandsänderung adiabatisch erfolgt, so ist $q = 0$, und durch Integration der Gleichung ergibt sich, wie in § 88, dass die Funktion

$$c_v \log\vartheta + \frac{R}{m}\log v$$

constant bleibt. Nennen wir also den Ausdruck:

$$s = c_v \log\vartheta + \frac{R}{m}\log v + \text{const.} \tag{51}$$

nach Clausius die Entropie der Masseneinheit des Gases, definirt bis auf eine additive Constante, die durch Festsetzung eines Nullzustandes nach Willkühr fixirt werden kann, und dementsprechend:

$$S = M\cdot s = M\left(c_v \log\vartheta + \frac{R}{m}\log v + \text{const.}\right) \tag{52}$$

die Entropie der Masse M des Gases, so bleibt die Entropie des Gases bei der beschriebenen speziellen adiabatischen Zustandsänderung constant.

§ 120. Bei Wärmezufuhr ändert sich die Entropie des Gases, und zwar in dem hier betrachteten Falle um:

$$dS = M\left(c_v\frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{R}{m}\frac{dv}{v}\right) = \frac{M\cdot q}{\vartheta} = \frac{Q}{\vartheta} \tag{53}$$

sie nimmt also zu oder ab, je nachdem Wärme zugeführt oder abgeleitet wird.

Es ist jedoch hier besonders zu betonen, namentlich auch mit Rücksicht auf eine neuerdings geltend gemachte Ansicht, nach welcher die Zerlegung der zugeführten Wärme Q in die beiden Faktoren ϑ und dS eine allgemeine Eigenschaft der Wärme sein soll, dass die letzte Gleichung keineswegs allgemein gilt, sondern nur dann, wenn die bei der Zustandsänderung vom Gase geleistete äussere Arbeit den Wert $p\,d\,V$ hat. Denn die Beziehung:

$$dS = M\left(c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{R}{m}\frac{dv}{v}\right) = \frac{dU + p\,dV}{\vartheta}$$

gilt ganz allgemein für jeden beliebigen Vorgang, der das Gas auf die Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ und das Volumen $V + dV$ bringt, da sie nur eine andere mathematische Form für die in (52) gegebene Definition der Entropie ist.

Dagegen gilt die Gleichung

$$Q = dU + p\,dV$$

keineswegs immer, sondern ist im Allgemeinen durch die andere:

$$Q + A = dU$$

zu ersetzen, wo A, die aufgewendete äussere Arbeit, innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Werth haben kann. So ist z. B. $A = 0$, wenn das Gas, wie in dem § 68 beschriebenen Prozess, ohne Leistung äusserer Arbeit in einen neuen Gleichgewichtszustand übergeführt wird. Dann ist $Q = dU$, und die Gleichung $Q = \vartheta \cdot dS$ wird ungültig.

§ 121. Nun betrachten wir zwei Gase, die sich gegenseitig durch Leitung Wärme mittheilen können, aber im Allgemeinen unter verschiedenem Drucke stehen mögen. Nimmt man mit einem dieser Gase oder mit beiden irgend eine umkehrbare Volumenveränderung vor, und sorgt gleichzeitig dafür, dass die Temperaturen der Gase sich in jedem Augenblick durch Wärmeleitung ausgleichen und dass mit der äusseren Umgebung keinerlei Wärmeaustausch stattfindet, so ist nach Gleichung (53) für das erste Gas in jedem Zeitelement des Prozesses:

$$dS_1 = \frac{Q_1}{\vartheta_1}.$$

Ebenso für das zweite Gas:

$$dS_2 = \frac{Q_2}{\vartheta_2},$$

aber nach der Voraussetzung ist:

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 \qquad \text{und} \qquad Q_1 + Q_2 = 0.$$

Folglich: $$d\,S_1 + d\,S_2 = 0$$

oder für eine endliche Zustandsänderung:

(54) $$S_1 + S_2 = \text{const.}$$

Die Summe der Entropieen beider Gase bleibt also bei der beschriebenen Zustandsänderung constant.

§ 122. Ein jeder derartiger mit den beiden Gasen ausgeführter Prozess ist offenbar in allen Theilen reversibel, da er direkt in umgekehrter Richtung ausgeführt werden kann, ohne in anderen Körpern irgendwelche Veränderungen zu hinterlassen. Daraus folgt der Satz, dass es immer möglich ist, die beiden Gase aus einem ganz beliebig gegebenen Zustand durch einen reversibeln Prozess in irgend einen anderen von vorneherein gegebenen Zustand zu bringen, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben, wenn nur die Summe der Entropieen beider Gase in den beiden Zuständen die gleiche ist. Zum Beweis dieses Satzes dient folgendes: Es sei der Anfangszustand gegeben durch die Werthe der Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2, und der spezifischen Volumina v_1 und v_2 der beiden Gase, der zweite Zustand durch die bez. Werthe ϑ_1' ϑ_2' und v_1' v_2'. Voraussetzung ist, dass

(55) $$S_1 + S_2 = S_1' + S_2'.$$

Man bringe nun zunächst das erste Gas durch umkehrbare adiabatische Compression oder Dilatation auf die Temperatur ϑ_2, stelle alsdann mit dem zweiten Gas eine wärmeleitende Verbindung her und comprimire oder dilatire das erste Gas unendlich langsam weiter. Dabei wird jetzt Wärme aus dem ersten in das zweite Gas durch Leitung übergehen oder umgekehrt, es ändert sich daher die Entropie des ersten Gases, und man kann es dahin bringen, dass diese Entropie den Werth S_1' annimmt. Nun ist bei dem beschriebenen Vorgang nach (54) die Summe der Entropieen beider Gase constant $= S_1 + S_2$ geblieben, folglich ist dann die Entropie des zweiten Gases gleich

$$(S_1 + S_2) - S_1'$$

geworden, d. h. nach der Voraussetzung (55) gleich S_2'.

Jetzt trennen wir die beiden Gase wieder und behandeln

jedes einzelne adiabatisch-umkehrbar, bis es die Temperatur ϑ_1' bez. ϑ_2' angenommen hat. Dann muss das spezifische Volumen v_1' bez. v_2' sein, und der verlangte Zustand ist erreicht.

Der beschriebene Prozess ist in allen Theilen reversibel, auch sind in anderen Körpern keine Veränderungen zurückgeblieben, insbesondere ist in der Umgebung kein Wärmeverlust oder -Gewinn entstanden, die Bedingungen der gestellten Aufgabe sind also alle erfüllt, und der ausgesprochene Satz bewiesen.

§ 123. Ein gleicher Satz lässt sich leicht beweisen für beliebig viele Gase. Es ist immer möglich, ein System von n Gasen aus einem beliebig gegebenen Zustand durch einen reversibeln Prozess in einen anderen beliebig gegebenen Zustand zu bringen, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben, wenn nur die Summe der Entropieen aller Gase in beiden Zuständen die gleiche ist, d. h. wenn

$$S_1 + S_2 + \dots + S_n = S_1' + S_2' + \dots + S_n' \tag{56}$$

Denn durch successive Combination je zweier Gase des Systems kann man mittelst der im vorigen Paragraph beschriebenen Prozesse zunächst die Entropie des ersten Gases, dann die des zweiten, dann die des dritten, u. s. w. auf den verlangten Werth bringen, bis auf die des $(n-1)$ten Gases einschliesslich. Nun ist bei jeder der einzelnen nacheinander vorgenommenen Zustandsänderungen die Summe der Entropieen sämmtlicher Gase constant geblieben. Haben also die Entropieen der $n-1$ ersten Gase ihre verlangten Werthe: S_1', S_2', $\dots$ S_{n-1}', so nimmt die Entropie des $n$ten Gases nothwendig den Werth:

$$(S_1 + S_2 + \dots + S_n) - S_1' - S_2' - \dots - S_{n-1}'$$

d. h. nach (56) den verlangten Werth S_n' an. Alsdann kann man jedes Gas einzeln durch umkehrbare adiabatische Behandlung in den gewünschten Zustand bringen, und die Aufgabe ist vollständig gelöst.

Nennen wir die Summe der Entropieen aller Gase die Entropie des ganzen Systems, so können wir sagen: Wenn das Gas-System in zwei verschiedenen Zuständen den gleichen Werth der Entropie besitzt, so lässt sich das System aus dem einen Zustand in den anderen Zustand durch einen reversibeln Prozess überführen, ohne dass in anderen Körpern Veränderungen zurückbleiben.

§ 124. Nun führen wir den im § 118 bewiesenen Satz ein, dass die Ausdehnung eines idealen Gases ohne äussere Arbeitsleistung und Wärmezufuhr, oder, was dasselbe ist, dass der Uebergang eines idealen Gases in einen Zustand grösseren Volumens und gleicher Temperatur, ohne äussere Wirkungen, wie in § 68 beschrieben, irreversibel ist. Einem solchen Uebergang entspricht nach der Definition (52) eine Vergrösserung der Entropie des Gases. Daraus folgt sogleich, dass es überhaupt unmöglich ist, die Entropie eines Gases zu verkleinern, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben. Denn gäbe es hierfür irgend ein Verfahren, so könnte man die irreversible Ausdehnung eines idealen Gases dadurch vollständig rückgängig machen, dass man, nachdem das Gas sich ohne äussere Wirkungen ausgedehnt und seinen neuen Gleichgewichtszustand angenommen hat, zunächst mittelst des angenommenen Verfahrens die Entropie des Gases auf ihren ursprünglichen Werth verkleinert, ohne dass in anderen Körpern eine Veränderung zurückbleibt, und dann durch einen umkehrbaren adiabatischen Prozess die ursprüngliche Temperatur und damit auch das ursprüngliche Volumen wiederherstellt. Dann wäre also die erste Ausdehnung vollständig rückgängig gemacht und somit nach § 118 das perpetuum mobile zweiter Art fertig.

§ 125. Ebenso verhalten sich in Folge dessen auch zwei und beliebig viele ideale Gase. Es gibt in der ganzen Natur kein Mittel, um die Entropie eines Systems idealer Gase zu verkleinern, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben. Denn jede Vorrichtung, welche dies leisten würde — sie sei mechanischer, thermischer, chemischer, elektrischer Art — könnte wiederum dazu benutzt werden, um die Entropie eines einzelnen Gases zu verkleinern, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben.

Gesetzt nämlich, die Entropie des Systems, oder die Summe der Entropieen aller Gase, sei aus dem Zustand, in welchem die Werthe der Entropieen $S_1, S_2, \ldots S_n$ sind, auf irgend eine Weise in einen anderen Zustand mit den Entropieen $S_1', S_2' \ldots S_n'$ übergeführt worden, wobei

$$S_1' + S_2' + \ldots + S_n' < S_1 + S_2 + \ldots + S_n, \tag{57}$$

ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückgeblieben sind. Dann könnte man nach dem im § 123 bewiesenen Satze

stets durch einen reversibeln Prozess, ohne in anderen Körpern Veränderungen zurückzulassen, das System in jeden beliebigen Zustand bringen, in welchem die Summe der Entropieen den Werth $S_1' + S_2' + \ldots + S_n'$ besitzt; folglich auch in einen Zustand, in welchem das erste Gas die Entropie S_1, das zweite die Entropie $S_2, \ldots$, das $(n-1)$te die Entropie S_{n-1}, und das n te Gas in Folge dessen die Entropie:

$$(S_1' + S_2' + \ldots + S_n') - S_1 - S_2 - \ldots - S_{n-1} \quad (58)$$

besitzt. Ist dies geschehen, so lassen sich alle Gase bis auf das n te durch umkehrbare adiabatische Prozesse einzeln in ihren ehemaligen Zustand zurückbringen. Nur das n te Gas besitzt die Entropie (58), und diese ist nach der Voraussetzung (57) kleiner als die ursprüngliche Entropie S_n war. So ist also im Ganzen die Entropie des n ten Gases verkleinert worden, ohne dass in anderen Körpern irgend welche Veränderungen zurückgeblieben sind, und dies hatten wir schon im vorigen Paragraphen als unmöglich nachgewiesen.

Somit ist der am Anfang dieses Paragraphen ausgesprochene allgemeine Satz bewiesen, und wir können daran unmittelbar den folgenden knüpfen.

§ 126. Wenn ein System idealer Gase auf irgend eine Weise in irgend einen anderen Zustand übergegangen ist, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückgeblieben sind, so ist die Entropie des Systems im Endzustand jedenfalls nicht kleiner, also entweder grösser oder, im Grenzfall, ebensogross als im Anfangszustand, oder: die durch den Prozess verursachte Gesammtänderung der Entropie ist $\geqq 0$. Im Fall der Ungleichung ist der Prozess irreversibel, im Fall der Gleichung reversibel.

Die Gleichheit der Entropieen in beiden Zuständen bildet also nicht nur, wie in § 123, eine hinreichende, sondern zugleich auch die nothwendige Bedingung für die vollständige Reversibilität des Uebergangs von dem einen Zustand in den anderen, falls in anderen Körpern keine Aenderungen zurückbleiben sollen.

§ 127. Dieser Satz hat einen beträchtlichen Gültigkeitsbereich; denn da über den Weg, auf welchem das Gassystem in den Endzustand gelangt, ausdrücklich garkeine beschränkende Voraussetzung gemacht ist, so gilt er nicht etwa blos für lang-

sam und einfach verlaufende, sondern für beliebig complicirte physikalische und chemische Prozesse, wenn nur am Schluss derselben in keinem Körper ausserhalb des Systems Veränderungen zurückgeblieben sind. Auch darf man nicht glauben, dass die Entropie eines Gases nur für Gleichgewichtszustände Bedeutung hat. Denn so gut man in einer beliebig tumultuarisch bewegten Gasmasse jedes hinreichend kleine Massentheilchen als homogen und von bestimmter Temperatur annehmen kann, so muss man ihm auch nach (52) einen bestimmten Werth der Entropie zuschreiben, wobei dann M die Masse, v die reciproke Dichte und ϑ die Temperatur des Theilchens sind. Die Summirung über alle Massentheilchen, wobei v und ϑ von Theilchen zu Theilchen variiren können, ergibt dann die Entropie der ganzen Gasmasse in dem betr. Zustand, und der Satz bleibt bestehen, dass die Entropie des gesammten Gases bei irgend einer Zustandsänderung, z. B. beim Ausströmen aus einem Gefäss in ein Vakuum (§ 68) in jedem Augenblick zunehmen muss, falls in anderen Körpern keine Veränderungen eintreten. Die Geschwindigkeit der Gastheilchen hat, wie man sieht, gar keinen Einfluss auf den Werth der Entropie, ebensowenig wie die Höhe der als schwer gedachten Theilchen über einer bestimmten Horizontalebene.

§ 128. Die bisher für ideale Gase abgeleiteten Gesetze lassen sich ganz in derselben Weise auch auf beliebige Substanzen übertragen, wobei der Hauptunterschied nur darin besteht, dass man den Ausdruck der Entropie für einen beliebigen Körper im Allgemeinen nicht in endlichen Grössen hinschreiben kann, weil die Zustandsgleichung nicht allgemein bekannt ist. Doch lässt sich stets beweisen — und dies allein ist der entscheidende Punkt — dass auch für beliebige andere Körper eine Funktion mit den charakteristischen Eigenschaften der Entropie wirklich existirt.

Wir denken uns mit einem beliebigen homogenen Körper, von der Art, wie wir ihn § 67 ff. betrachtet haben, einen gewissen, reversibeln oder irreversibeln, Kreisprozess ausgeführt, der also den Körper genau in seinen Anfangszustand zurückbringt. Die äusseren Wirkungen auf den Körper sollen in Arbeitsleistung und in Wärmezufuhr oder -Abfuhr bestehen, welch letztere durch eine beliebige Anzahl geeigneter Wärmebehälter

vermittelt wird. Nach Beendigung des Prozesses sind in dem Körper garkeine Aenderungen zurückgeblieben, nur die Wärmebehälter haben ihren Zustand geändert. Wir wollen nun als Träger der Wärme in den Behältern lauter ideale Gase annehmen, die etwa auf constantem Volumen oder auch unter constantem Druck gehalten werden mögen, jedenfalls aber nur umkehrbaren Volumenänderungen unterworfen sein sollen. Nach dem zuletzt bewiesenen Satze kann die Summe der Entropieen aller Gase nicht kleiner geworden sein, da nach Beendigung des Prozesses in keinem anderen Körper eine Veränderung zurückgeblieben ist.

Bezeichnet nun Q die von einem Wärmebehälter während eines unendlich kleinen Zeitelements an den Körper abgegebene Wärmemenge, ϑ die Temperatur des Behälters in demselben Augenblick, so ist die in demselben Zeitelement erfolgte Entropieänderung des Behälters nach Gleichung (53):

$$-\frac{Q}{\vartheta}$$

daher die im Verlauf aller Zeitelemente erfolgte Entropieänderung sämmtlicher Behälter:

$$-\sum \frac{Q}{\vartheta},$$

und es gilt nach § 126 die Bedingung:

$$-\sum \frac{Q}{\vartheta} \geqq 0$$

oder:

$$\sum \frac{Q}{\vartheta} \leqq 0.$$

In dieser Form hat CLAUSIUS zuerst den zweiten Hauptsatz ausgesprochen.

Eine andere Bedingung für den betrachteten Prozess liefert der erste Hauptsatz. Denn für jedes Zeitelement des Prozesses ist nach Gleichung (17) § 63:

$$Q + A = d\,U,$$

wobei U die innere Energie des Körpers, A die im Zeitelement gegen ihn aufgewendete äussere Arbeit bezeichnet.

§ 129. Nehmen wir nun spezieller an, dass der äussere Druck in jedem Augenblick gleich dem Druck p des Körpers ist, so wird die Compressionsarbeit nach (20):

$$A = -p \cdot d\,V,$$

woraus folgt:

$$Q = dU + p\,dV.$$

Sei ferner die Temperatur eines jeden Wärmebehälters in dem Augenblick, wo er in Funktion tritt, gerade gleich der gleichzeitigen Temperatur des Körpers, dann ist der Kreisprozess reversibel, und die Ungleichung des zweiten Hauptsatzes verwandelt sich in die Gleichung:

$$\sum \frac{Q}{\vartheta} = 0$$

oder, mit Substitution des Werthes von Q:

$$\sum \frac{dU + p\,dV}{\vartheta} = 0.$$

In dieser Gleichung kommen nur solche Grössen vor, welche sich auf den Zustand des Körpers selber beziehen, man kann dieselbe also interpretiren, ohne auf Wärmereservoire irgend welchen Bezug zu nehmen. Es ist darin folgender Satz ausgesprochen.

§ 130. Wenn man einen homogenen Körper durch passende Behandlung eine Reihe von stetig aufeinanderfolgenden Gleichgewichtszuständen (§ 71) durchmachen lässt, und ihn so schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückbringt, so liefert das Differential

$$\frac{dU + p\,dV}{\vartheta}$$

über alle Zustandsänderungen summirt, den Werth Null. Daraus folgt sogleich, dass, wenn man die Zustandsänderung nicht bis zur Wiederherstellung des Anfangszustandes (1) fortsetzt, sondern bei einem beliebigen Zustand (2) stehen bleibt, der Werth der Summe:

$$\int_1^2 \frac{dU + p\,dV}{\vartheta} \tag{59}$$

lediglich abhängt von dem Endzustand (2) und dem Anfangszustand (1), nicht aber von dem Wege des Ueberganges von 1 zu 2. Denn fasst man zwei verschiedene von 1 zu 2 führende Reihen von Zustandsänderungen ins Auge (etwa die Curven α und β in Fig. 2, § 75) so kann man diese beiden Reihen zu einem unendlich langsamen Kreisprozess combiniren, indem man etwa die eine Reihe (α) als Hinweg von 1 zu 2, die zweite (β)

als Rückweg von 2 zu 1 benutzt. Dann ist nach dem oben Bewiesenen die Summe über den gesammten Kreisprozess:

$$\int_1^2 \frac{dU + p\,dV}{\vartheta} + \int_2^1 \frac{dU + p\,dV}{\vartheta} = 0,$$

mithin das erste Integral dem zweiten gerade entgegengesetzt, woraus sich die Richtigkeit des aufgestellten Satzes ergibt.

Der Ausdruck (59) mit den bewiesenen Eigenschaften heisst nach CLAUSIUS die Entropie des Körpers im Zustand 2, bezogen auf den Zustand 1 als Nullzustand. Die Entropie eines Körpers in einem bestimmten Zustand ist also, ebenso wie die Energie, vollständig bestimmt bis auf eine additive Constante, welche von der Wahl des Nullzustandes abhängt.

Bezeichnen wir die Entropie wieder mit S, so ist

$$S = \int \frac{dU + p\,dV}{\vartheta}$$

und, was dasselbe bedeutet:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{\vartheta} \tag{60}$$

auf die Masseneinheit bezogen:

$$ds = \frac{du + p\,dv}{\vartheta}. \tag{61}$$

Für ein ideales Gas ergibt sich hieraus wieder der bekannte Werth (51). Ebenso kann man für jeden anderen Körper, wenn seine Energie $U = Mu$ und sein Volumen $V = Mv$ als Funktionen etwa von ϑ und p bekannt sind, unmittelbar durch Integration den Ausdruck der Entropie bestimmen (vgl. § 254). Da dies jedoch noch für keine andere Substanz vollständig der Fall ist, so muss man sich im Allgemeinen mit der Differentialgleichung begnügen. Für den Beweis und für viele Anwendungen des zweiten Hauptsatzes genügt es aber, zu wissen, dass diese Differentialgleichung wirklich die eindeutige Definition der Entropie enthält.

§ 131. Hienach kann man nun, ebenso wie bei einem idealen Gase, von der Entropie irgend einer Substanz als von einer durch die augenblicklichen Werthe von Temperatur und Volumen stets bestimmten endlichen Grösse reden, also auch dann, wenn die Substanz beliebige, reversible oder irreversible, Aenderungen erleidet, und die Differentialgleichung (61) für ds gilt, wie das schon oben § 120 bei einem idealen Gas hervorgehoben wurde,

für jede beliebige, auch jede irreversible Aenderung des Zustandes. In dieser Anwendung des Begriffes der Entropie darf man keinen Widerspruch erblicken mit der Art der Ableitung dieser Grösse. Gemessen wird die Entropie in jedem Zustand eines Körpers mittelst eines reversibeln Prozesses, der den Körper aus seinem jeweiligen Zustand in den Nullzustand überführt, aber dieser ideale Prozess hat Nichts zu thun mit den reversibeln oder irreversibeln Zustandsänderungen, die der Körper in Wirklichkeit erlitten hat oder erleiden wird.

Dagegen ist andrerseits ausdrücklich zu betonen, dass die Differentialgleichung (60) für dS nur für Aenderungen der Temperatur und des Volumens, nicht aber für solche der Masse des Körpers gilt. Denn von Aenderungen der letzteren Art ist bei der Definition der Entropie überhaupt nicht die Rede gewesen.

Endlich bezeichnen wir die Summe der Entropieen mehrerer Körper kurz als die Entropie des Systems aller Körper, woraus sich dann auch wieder, ebenso wie oben § 127 bei idealen Gasen die Entropie eines in seinen einzelnen Theilen ungleichmässig temperirten und bewegten Körpers durch Summation über alle einzelnen Massenelemente ergibt, so lange man innerhalb jedes unendlich kleinen Massenelements die Temperatur und die Dichte als gleichmässig annehmen kann, während dagegen die Geschwindigkeit und die Schwere garnicht in den Ausdruck der Entropie eingeht.

§ 132. Nachdem nun die Existenz und der Werth der Entropie für jeden beliebigen Zustand eines Körpers festgestellt ist, bietet es nicht die geringste Schwierigkeit mehr, den von § 119 an beginnenden, oben nur für ideale Gase gelieferten Beweis auf jedes System von Körpern zu übertragen. Man findet wie in § 119, dass bei umkehrbarer adiabatischer Ausdehnung oder Compression eines Körpers seine Entropie constant bleibt, während dagegen bei Wärmezufuhr von Aussen die Entropieänderung beträgt:

$$dS = \frac{Q}{\vartheta} \tag{62}$$

eine Beziehung, die jedoch, ebenso wie § 120 für ideale Gase gezeigt wurde, nur dann gilt, wenn die Volumenänderung des Körpers in umkehrbarer Weise erfolgt. Man findet ferner, wie

in § 121, dass bei umkehrbarer Ausdehnung oder Compression zweier Körper von gemeinsamer Temperatur, die untereinander, aber nicht nach Aussen hin Wärme durch Leitung austauschen, die Summe der Entropieen constant bleibt, und daran knüpfen sich dann in ganz derselben Weise die entsprechenden Ueberlegungen, so dass wir uns nun darauf beschränken können, gleich das allgemeine Resultat auszusprechen: Es ist auf keinerlei Weise möglich, die Entropie eines Systems von Körpern zu verkleinern, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben. Wenn also irgend ein System von Körpern auf irgend eine Weise, durch beliebige physikalische und chemische Aenderungen, in einen anderen Zustand übergegangen ist, ohne in anderen Körpern Aenderungen zurückzulassen, so ist die Entropie des Systems im Endzustand entweder grösser, oder, im Grenzfall, ebenso gross wie im Anfangszustand. Im ersten Fall ist der Prozess irreversibel, im zweiten reversibel.

§ 133. Die bisher stets nothwendige Beschränkung, dass in anderen Körpern keine Veränderungen zurückgeblieben sind, lässt sich einfach dadurch aufheben, dass man alle von etwaigen Veränderungen betroffenen Körper mit in das betrachtete System hineinbezieht. Dann lautet der Satz folgendermassen: Jeder in der Natur stattfindende physikalische und chemische Prozess verläuft in der Art, dass die Summe der Entropieen sämmtlicher an dem Prozess irgendwie betheiligten Körper vergrössert wird. Im Grenzfall, für reversible Prozesse, bleibt jene Summe ungeändert. Dies ist der allgemeinste Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

§ 134. Wie die Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art zum ersten Hauptsatz, dem Princip der Erhaltung der Energie, führt, so hat uns die Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art zum zweiten Hauptsatz geführt, den wir daher passend als das Princip der Vermehrung der Entropie bezeichnen. Man kann diesem Princip in speziellen Fällen noch andere Formen geben, welche für die praktische Anwendung gewisse Vorzüge besitzen, besonders für isothermische und isopiestische Prozesse. Wir werden diese Formen im nächsten Capitel kennen lernen. Doch ist hier ausdrücklich zu betonen, dass die hier gegebene Form unter allen die einzige ist, welche sich ohne jede Beschränkung für jeden beliebigen

endlichen Prozess aussprechen lässt, und dass es daher für die Irreversibilität eines Prozesses kein anderes allgemeines Maass gibt als den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Entropie. Jede andere Form des zweiten Hauptsatzes ist entweder nur auf unendlich kleine Zustandsänderungen anwendbar, oder sie setzt, auf endliche Zustandsänderungen ausgedehnt, eine spezielle äussere Bedingung voraus, unter welcher der Prozess verläuft. Vgl. unten § 140 ff.

Die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes ist häufig in einer „Zerstreuung der Energie" gesucht worden. Indess stellt diese Bezeichnung, welche an den irreversibeln Vorgang der Wärmeleitung und -strahlung anknüpft, die Sache nur von einer Seite dar. Es gibt irreversible Prozesse, deren Endzustand genau dieselben einzelnen Energieformen aufweist wie der Anfangszustand, so z. B. die Diffusion zweier idealer Gase (§ 238), oder die weitere Verdünnung einer sehr verdünnten Lösung. Ein solcher Prozess ist von keinem merklichen Wärmeübergang, keiner äussern Arbeit, überhaupt keinem merklichen Umsatz an Energie begleitet, er geht nur deshalb vor sich, weil ihm eine merkliche Vermehrung der Entropie entspricht. Ebensowenig wie von einer zerstreuten Energie kann man im Allgemeinen von einer „verlorenen Arbeit" als einem bestimmten Maass der Irreversibilität reden. Dies ist nur bei isothermen Prozessen möglich (§ 143). Allgemein erschöpfend aber kann der Inhalt des zweiten Hauptsatzes nur durch den Begriff der Entropie ausgedrückt werden.

§ 135. CLAUSIUS hat den ersten Hauptsatz der Wärmetheorie dahin zusammengefasst, dass die Energie der Welt constant bleibt, den zweiten dahin, dass die Entropie der Welt einem Maximum zustrebt. Mit Recht ist dagegen eingewendet worden, dass es keinen Sinn hat, schlechthin von der Energie oder der Entropie der Welt zu sprechen, weil eine derartige Grösse garnicht bestimmt zu definiren ist. Indessen fällt es nicht schwer, die CLAUSIUS'schen Sätze so zu formuliren, dass sie sehr wohl einen Sinn ergeben, und dass dasjenige, was an ihnen charakteristisch ist, und was CLAUSIUS offenbar mit ihnen sagen wollte, deutlicher zum Ausdruck gelangt.

Die Energie jedes Körpersystems ändert sich nach Maassgabe der Wirkungen, welche von Aussen her auf das System

ausgeübt werden; nur bei Ausschluss aller äusseren Wirkungen bleibt sie constant. Da nun streng genommen ein System stets äusseren Wirkungen unterliegt — denn eine absolute Absperrung ist in der Natur unmöglich — so tritt im strengen Sinne unter Umständen wohl eine annähernde, aber nie eine absolute Constanz der Energie eines endlichen Systems ein. Indessen: je räumlich ausgedehnter man das System wählt, um so mehr treten im Allgemeinen die äusseren Wirkungen zurück gegen die Grösse der Energie des Systems und der Aenderungen ihrer einzelnen Theile (vgl. § 66). Denn die äusseren Wirkungen sind von der Grössenordnung der Oberfläche, die Energie des Systems aber ist von der Grössenordnung des Volumens. Bei sehr kleinen Systemen (Volumenelementen) ist es aus demselben Grunde gerade umgekehrt: hier überwiegen die äusseren Wirkungen derart, dass die Energie des Systems gegen jede einzelne äussere Wirkung vernachlässigt werden kann. Von diesem Satze macht man häufig Gebrauch, z. B. in der Theorie der Wärmeleitung bei der Aufstellung der Grenzbedingungen. In dem hier besprochenen Falle wird man also sagen können: Je räumlich ausgedehnter das System angenommen wird, um so angenäherter bleibt im Allgemeinen seine Energie constant. Man wird schon einen verhältnissmässig kleinen Fehler begehen, wenn man die Energie unseres Sonnensystems constant setzt, einen verhältnissmässig noch kleineren, wenn man dasselbe bei dem ganzen uns bekannten Fixsternsysteme thut, und in diesem Sinne hat der Satz: Die Energie eines unendlich grossen Systems, oder die Energie der Welt, bleibt constant, allerdings eine thatsächliche Bedeutung.

Ganz in ähnlicher Weise lässt sich der Satz von der steten Vermehrung der Entropie der Welt verstehen. Je umfassender ein System ist, einen desto kleineren verhältnissmässigen Fehler wird man im Allgemeinen begehen, wenn man den Satz ausspricht, dass die Entropie des Systems zunimmt, ganz abgesehen von allen ausserhalb des Systems eingetretenen Veränderungen.

§ 136. Zum Schlusse möge noch die principielle Frage nach den etwaigen Grenzen der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes kurz erörtert werden. Wenn dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie irgend welche Schranken gesetzt sind, wie gegenwärtig noch viele Naturforscher und Philosophen wollen, so lässt sich doch jedenfalls so viel von vornherein behaupten, dass deren

Existenz nur entweder in einer Unrichtigkeit unseres Ausgangspunktes: der Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art, oder in einem Mangel unserer Beweisführung begründet sein kann. Den ersten Einwand haben wir schon am Anfang der Beweisführung (§ 116) als berechtigt anerkannt, er lässt sich durch keine Argumentation beseitigen. Der zweite Einwand aber, der meistens darauf hinausläuft, dass zwar die praktische Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art zugegeben wird, nicht aber die absolute, da wir eben mit unseren beschränkten experimentellen Hilfsmitteln garnicht immer im Stande seien, eintretenden Falls die in dem Beweisgang vorausgesetzten idealen Processe zur wirklichen Construction eines perpetuum mobile zweiter Art zu verwerthen, erweist sich bei näherer Untersuchung als unstichhaltig. Denn es wäre ganz ungereimt, anzunehmen, dass die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes irgendwie mit der grösseren oder geringeren Ausbildung der Beobachtungs- bez. Experimentirkunst des Physikers oder Chemikers zusammenhängt. Der Inhalt des zweiten Hauptsatzes hat ja mit dem Experimentiren gar nichts zu thun, er lautet in nuce: „Es existirt in der Natur eine Grösse, welche bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen sich immer nur in demselben Sinne ändert.“ Dieser Satz, in dieser Allgemeinheit ausgesprochen, ist entweder richtig oder falsch; aber er bleibt das, was er ist, ohne Rücksicht darauf, ob auf der Erde denkende und messende Wesen existiren, und ob diese Wesen, wenn sie existiren, die Einzelheiten physikalischer oder chemischer Prozesse um eine, zwei oder um hundert Decimalstellen genauer controliren können, als wir das heute zu thun vermögen. Die Grenzen des Satzes, falls sie überhaupt vorhanden sind, können nothwendig nur auf demselben Gebiete liegen, wo auch sein Inhalt liegt: in der beobachteten Natur, und nicht im beobachtenden Menschen. Daran ändert der Umstand nichts, dass wir uns zur Ableitung des Satzes menschlicher Erfahrungen bedienen; das ist überhaupt der einzige Weg für uns, um zur Erkenntniss von Naturgesetzen zu gelangen. Sind sie einmal erkannt, so müssen sie auch als selbstständig anerkannt werden, soweit wir überhaupt davon reden können, dass ein Naturgesetz unabhängig vom denkenden Geiste Bestand hat; und wer dies läugnen wollte, müsste die Möglichkeit einer Naturwissenschaft überhaupt läugnen.

Mit dem ersten Hauptsatz verhält es sich ganz ähnlich. Der unmittelbarste unter den allgemeinen Beweisen des Energieprincips ist wohl für die Mehrzahl der vorurtheilslosen Naturforscher die Thatsache der Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art, und doch wird sich heutzutage kaum Jemand finden, der die Gültigkeit des Energieprincips mit dem Genauigkeitsgrade des experimentellen Nachweises dieses allgemeinen Erfahrungssatzes in Verbindung bringt. Ebenso wird vermuthlich die Zeit kommen, wo auch das Princip der Vermehrung der Entropie ausser Zusammenhang mit menschlicher Experimentirkunst, von einzelnen Metaphysikern wohl gar als *a priori* gültig hingestellt werden wird. Bis dahin wird es aber für den Anhänger sowohl wie für den Gegner des zweiten Hauptsatzes keine wirksamere Waffe zum Kampfe um seine Allgemeingültigkeit geben, als das unablässige Bemühen, den thatsächlichen Inhalt dieses Satzes bis in seine äussersten Consequenzen zu verfolgen und jede derselben, correkt formulirt, vor den Richterstuhl der höchsten Instanz, der Erfahrung, zu bringen. Wie die Entscheidung dann auch fallen möge, unter allen Umständen wird uns aus dieser Taktik sicher bleibender Gewinn erwachsen, da wir damit dem Hauptzweck der ganzen Naturforschung dienen: der Bereicherung unseres thatsächlichen Wissens.

III. Capitel. Allgemeine Folgerungen.

§ 137. Die erste Anwendung, welche wir von dem im vorigen Capitel in die allgemeinste Form gebrachten Entropieprincip machen wollen, betrifft den früher im § 90 für ein ideales Gas eingehend beschriebenen Carnot'schen umkehrbaren Kreisprozess zwischen zwei Wärmereservoiren, diesmal aber ausgeführt mit einem ganz beliebigen System, wobei auch chemische Wirkungen, wofern sie nur reversibel sind, nicht ausgeschlossen werden. Indem wir wegen der Bezeichnungen u. s. w. auf das dort Gesagte verweisen, können wir sogleich das Resultat hier aussprechen.

Der erste Hauptsatz verlangt für den Kreisprozess, dass die von dem wärmeren Reservoir abgegebene Wärmemenge Q_2 äquivalent ist der Summe der von dem System geleisteten Arbeiten:

$A' = -A$ und der von dem kühleren Reservoir aufgenommenen Wärmemenge: $Q_1' = -Q_1$, also, ebenso wie in (42)

$$Q_2 = A' + Q_1'$$

oder:

(63)
$$Q_1 + Q_2 + A = 0.$$

Der zweite Hauptsatz verlangt wegen der Reversibilität des Prozesses, dass alle Körper, welche am Schluss des Prozesses irgendwelche innere Veränderungen aufweisen, — und das sind hier nur die beiden Wärmebehälter — die nämliche Entropiesumme besitzen wie am Anfang. Nun beträgt die Entropieänderung des ersten Reservoirs nach (62):

(64)
$$\frac{Q_1'}{\vartheta_1} = -\frac{Q_1}{\vartheta_1}, \text{ die des zweiten: } -\frac{Q_2}{\vartheta_2}.$$

Also ist die Summe:

(65)
$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} = 0,$$

woraus in Verbindung mit (63) folgt:

$$Q_1 : Q_2 : A = (-\vartheta_1) : \vartheta_2 : (\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

genau die Gleichung (44), nur dass hier über die Natur des Systems, mit welchem der Kreisprozess ausgeführt wurde, gar keine Voraussetzung gemacht ist.

Um also durch einen CARNOT'schen reversibeln Kreisprozess, ausgeführt mit einer beliebigen Substanz zwischen zwei Wärmebehältern von den Temperaturen ϑ_1 und $\vartheta_2 > \vartheta_1$, die Arbeit A' zu gewinnen, muss man die Wärmemenge:

$$Q_1' = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} A'$$

vom wärmeren Reservoir zum kälteren übergehen lassen. Oder umgekehrt ausgedrückt: man kann den Uebergang der Wärme Q_1' von ϑ_2 auf ϑ_1 mittelst eines reversibeln Kreisprozesses dazu benutzen, um die Arbeit

(66)
$$A' = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1} Q_1'$$

zu gewinnen.

§ 138. Ist der Kreisprozess nicht reversibel, kommen also in seinem Verlauf irgendwelche irreversible physikalische oder chemische Aenderungen des Systems vor, so bleibt die Energie-

gleichung (63) bestehen, dagegen tritt für die Entropieänderung der Wärmebehälter statt (65) die Ungleichung ein:

$$-\frac{Q_1}{\vartheta_1} - \frac{Q_2}{\vartheta_2} > 0.$$

Hiebei ist wohl zu bemerken, dass die Ausdrücke (64) für die Entropieänderung der Wärmebehälter auch hier bestehen bleiben, wenn wir nur voraussetzen, dass etwaige Volumenänderungen der als Wärmebehälter dienenden Körper in umkehrbarer Weise stattfinden.

Also:
$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} < 0. \tag{67}$$

oder:
$$Q_2 < \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} Q_1',$$

woraus in Verbindung mit (63) hervorgeht:

$$A' = -A = Q_1 + Q_2 < Q_1 + \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} Q_1'$$

$$A' < \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1} Q_1',$$

d. h. die mittelst eines Kreisprozesses durch den Uebergang der Wärme Q_1' aus dem wärmeren in das kältere Reservoir zu gewinnende Arbeit A' ist für einen irreversibeln Prozess stets kleiner als für einen reversibeln Prozess. Letztere, durch (66) dargestellte Arbeit gibt also zugleich das Maximum der Arbeit an, welches überhaupt durch einen Kreisprozess mit irgend einem System zwischen den beiden Wärmebehältern zu gewinnen ist.

Wenn speziell $A' = 0$, so folgt aus der Energiegleichung (63):

$$Q_2 = -Q_1 = Q_1'$$

und die Ungleichung (67) geht über in:

$$Q_2 \cdot \left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right) < 0.$$

In diesem Falle besteht die ganze durch den Kreisprozess hervorgerufene Veränderung einfach in dem Uebergang der Wärme Q_2 aus dem Behälter von der Temperatur ϑ_2 in den von der Temperatur ϑ_1, und die letzte Ungleichung besagt, dass dieser Uebergang immer in der Richtung vom wärmeren zum kälteren Reservoir erfolgt.

Wiederum ein spezieller Fall eines derartigen Prozesses ist der direkte Uebergang der Wärme durch Leitung von dem einen

Behälter zum anderen, ohne jede thatsächliche Betheiligung des Systems, welches den Kreisprozess durchmacht. Diese Veränderung ist also, wie man sieht, irreversibel, da sie eine Zunahme der Summe der Entropieen beider Wärmebehälter bedingt.

§ 139. Machen wir noch die Anwendung auf einen beliebigen, reversibeln oder irreversibeln, Kreisprozess mit irgend einem System von Körpern, in dessen Verlauf nur ein einziges Wärmereservoir von der constanten Temperatur ϑ beliebig oft zur Benutzung kommt. Wie auch der Prozess im Einzelnen beschaffen sein mag, am Schluss desselben ist keine andere Entropieänderung in der Natur eingetreten, als diejenige, welche das benutzte Reservoir erlitten hat. Nach dem ersten Hauptsatz ist die Summe der im Ganzen von Aussen auf das System ausgeübten Arbeit A und der im Ganzen dem System aus dem Reservoir zugeführten Wärme Q:

$$A + Q = 0.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Entropieänderung des Reservoirs, wenn wir wieder, wie immer, voraussetzen, dass etwaige Volumenveränderungen des Reservoirs in umkehrbarer Weise stattfinden:

$$-\frac{Q}{\vartheta} \geqq 0$$

oder: $Q \leqq 0$, folglich: $A \geqq 0$,

d. h. es ist Arbeit verbraucht und Wärme im Reservoir erzeugt worden. Ist im Grenzfall der Prozess reversibel, so verschwindet das Ungleichheitszeichen, und es ist sowohl die Wärme Q als auch die Arbeit A gleich Null. Auf diesem Satze beruht die grosse Fruchtbarkeit des zweiten Hauptsatzes in seiner Anwendung auf isotherme reversible Kreisprozesse.

§ 140. Wir wollen uns jetzt nicht mehr mit Kreisprozessen, sondern mit der allgemeinen Frage nach der Richtung irgend einer in der Natur eintretenden Veränderung eines beliebig gegebenen Systems beschäftigen. Besonders bei den chemischen Vorgängen spielt ja diese Frage eine wichtige Rolle. Der zweite Hauptsatz, in Verbindung mit dem ersten, ertheilt hierauf eine allgemeine Antwort, da er eine nothwendige Bedingung für jede in der Natur stattfindende Aenderung enthält. Wir denken uns irgend ein homogenes oder heterogenes System von Körpern, von gemeinsamer Temperatur ϑ, und fragen nach den Be-

dingungen des Eintritts irgend einer physikalischen oder chemischen Veränderung.

Nach dem ersten Hauptsatz ist für eine unendlich kleine Zustandsänderung:

$$d\,U = Q + A, \tag{68}$$

wenn U die Gesammtenergie des Systems, Q die während des betrachteten Vorgangs von Aussen in das System eintretende Wärmemenge, und A die von Aussen gegen das System geleistete Arbeit bezeichnet.

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Aenderung der Summe der Entropieen aller an dem Vorgang irgendwie betheiligten Körper:

$$d\,S + d\,S_0 \geqq 0,$$

wenn S die Entropie des Systems, S_0 die Entropie des umgebenden Mediums (Atmosphärische Luft, calorimetrische Flüssigkeit, Gefässwand) bezeichnet, welches in Folge von Wärmeabgabe auch an dem Vorgang betheiligt sein kann.

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Vorgänge, die allerdings nur als idealer Grenzfall der in Wirklichkeit möglichen Vorgänge zu betrachten sind (§ 115).

Setzen wir voraus, dass etwaige Volumenänderungen des umgebenden Mediums in umkehrbarer Weise erfolgen, so ist nach (62):

$$d\,S_0 = -\frac{Q}{\vartheta}$$

und nach (68):

$$d\,S_0 = -\frac{d\,U - A}{\vartheta},$$

folglich durch Substitution des Werthes von $d\,S_0$:

$$d\,S - \frac{d\,U - A}{\vartheta} \geqq 0. \tag{69}$$

Anders geschrieben:

$$d\,U - \vartheta\,d\,S \leqq A. \tag{70}$$

In dieser Relation gipfeln alle bisher von verschiedenen Autoren auf verschiedenen Wegen aus dem zweiten Hauptsatz für den Eintritt thermodynamisch-chemischer Veränderungen hergeleiteten Schlüsse. Da der Differentialausdruck links im Allgemeinen nicht das vollständige Differential einer bestimmten Grösse

bildet, so lässt sich die Relation nicht allgemein integriren, d. h. der zweite Hauptsatz gestattet keinen allgemeinen Ausspruch über eine endliche Zustandsänderung des Systems allein, falls man von den äusseren Bedingungen, denen das System unterworfen ist, nichts Näheres weiss; wie das ja auch von vornherein einleuchtend ist und ebenso auch für den ersten Hauptsatz gilt. Um zu einem Gesetz für eine endliche Zustandsänderung des Systems allein zu gelangen, muss man solche äussere Bedingungen kennen, welche die Integration des Differential-Ausdrucks gestatten. Unter diesen sind im Folgenden die merkwürdigsten Fälle hervorgehoben.

§ 141. Erster Fall. Adiabatischer Vorgang. Bei Ausschluss des Wärmeaustausches mit der Umgebung ist $Q = 0$, also nach (68):

$$dU = A$$

und in Folge dessen nach (70):

$$dS \geqq 0,$$

d. h. die Entropie des Systems nimmt zu oder bleibt constant. Diesen Fall haben wir schon genügend erörtert.

§ 142. Zweiter Fall. Isothermischer Vorgang. Bei constant gehaltener Temperatur ϑ geht (70) über in:

$$d(U - \vartheta S) \leqq A,$$

d. h. die Zunahme der Grösse $(U - \vartheta S)$ ist kleiner, im Grenzfall ebensogross wie die von Aussen her gegen das System geleistete Arbeit. Da die isothermischen Vorgänge in der Natur eine besonders hervorragende Rolle spielen, so ist dieser Satz für die Anwendung auf chemische Prozesse besonders geeignet. Setzen wir:

$$U - \vartheta S = F, \tag{71}$$

so ist für eine reversible isothermische Zustandsänderung:

$$dF = A$$

integrirt:

$$F_2 - F_1 = \sum A, \tag{72}$$

d. h. bei einem endlichen reversibeln isothermischen Vorgang ist die ganze von Aussen auf das System ausgeübte Arbeit gleich der Zunahme von F, oder die ganze von dem System

nach Aussen hin geleistete Arbeit ist gleich der Abnahme von F, hängt also nur von dem Anfangs- und Endzustand des Vorgangs ab. Ist $F_1 = F_2$, wie z. B. bei einem Kreisprozess, so ist die äussere Arbeit gleich Null.

Da somit die Funktion F zu der äusseren Arbeit in ganz derselben Beziehung steht, wie die Energie U nach der Gleichung (17) zu der Summe von äusserer Arbeit und äusserer Wärme, so heisst F nach H. v. Helmholtz die „freie Energie" des Systems (vollständiger würde sie heissen: „freie Energie für isothermische Vorgänge"), und dementsprechend U die „Gesammtenergie", und der Rest:

$$U - F = \vartheta S$$

die „gebundene" Energie des Systems. Letztere liefert demnach für einen reversibeln isothermischen Vorgang durch ihre Aenderung die äussere Wärmeaufnahme. Diese Zerlegung der Energie U in freie und gebundene Energie hat aber nur Bedeutung für isothermische Veränderungen.

Bei irreversibeln Vorgängen ist dagegen:

$$dF < A$$

integrirt:

$$F_2 - F_1 < \sum A, \tag{73}$$

d. h. die freie Energie nimmt weniger zu als der verbrauchten Arbeit entspricht. In Verbindung mit dem obigen Resultat für reversible Prozesse kann man dies auch so formuliren: Bei irreversibeln isothermen Prozessen ist die verbrauchte Arbeit immer grösser, also die gewonnene Arbeit immer kleiner als diejenige Arbeit, welche man bei der nämlichen Zustandsänderung des Systems verbrauchen bez. gewinnen würde, wenn sie auf reversibelm Wege vor sich ginge. Denn die letztere wird eben nach (72) durch die Differenz der freien Energie am Anfang und am Ende des Prozesses gegeben.

Daher liefert ein, im Uebrigen beliebiger, reversibler Uebergang des Systems von einem Zustand zu einem anderen immer das Maximum der Arbeit, welches überhaupt aus einem isothermen Uebergang des Systems von dem einen Zustand zum anderen gewonnen werden kann, während bei jedem irreversibeln Uebergang ein gewisser Arbeitsbetrag, nämlich die Differenz des Maximums der zu gewinnenden Arbeit (Abnahme der freien Energie) und der wirklich gewonnenen Arbeit, verloren geht.

Wenn hier davon gesprochen wird, dass der Uebergang eines Systems aus einem Zustand in einen anderen einmal auf irreversibelm, einmal auf reversibelm Wege vorgenommen wird, so liegt darin kein Widerspruch mit dem anderen Satze, dass zwischen zwei Zuständen eines Systems nur entweder ein reversibler oder ein irreversibler Uebergang möglich ist, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben. In dem hier betrachteten Falle können in der That Aenderungen in einem anderen Körper zurückbleiben, nämlich in dem das System umgebenden Medium, welches nach § 140 im Allgemeinen positive oder negative Wärme an das System abgibt, und in unserem Falle abgeben m u s s, um das System auf constanter Temperatur zu erhalten.

§ 143. Erfolgt ein isothermischer Prozess, wie die meisten chemischen Prozesse, mit verschwindend kleiner Arbeitsleistung:

$$\sum A = 0$$

so ist nach (73):

$$F_2 - F_1 < 0,$$

d. h. die freie Energie nimmt ab. Die Grösse dieser Abnahme kann man als ein quantitatives Maass benutzen für die Arbeit der Kräfte (chemische Verwandtschaft, Affinität, Avidität), welche den Prozess veranlassen; dieselbe geht dabei als äussere Arbeit verloren.

Es werde z. B. eine wässrige Lösung eines nichtflüchtigen Salzes durch Zusatz von Wasser auf isothermischem Wege verdünnt, indem die Verdünnungswärme von einem passenden Wärmereservoir aufgenommen oder geliefert wird, je nachdem die Energie U_2 der verdünnten Lösung (Endzustand) kleiner oder grösser ist als die Summe U_1 der Energie der unverdünnten Lösung und der Energie der zugesetzten Wassermenge (Anfangszustand). Die freie Energie F_2 der verdünnten Lösung dagegen ist nach der letzten Ungleichung nothwendig kleiner als die Summe F_1 der freien Energie der unverdünnten Lösung und der freien Energie des zugesetzten Wassers. Der Betrag der Abnahme der freien Energie, oder die von der „Anziehungskraft der Lösung auf das Wasser“ beim Verdünnen geleistete Arbeit, kann gemesssen werden, indem man den Verdünnungsprozess auf irgend einem reversibeln isothermischen Wege vollzieht, wobei dann nach Gleichung (72) dieser Arbeitsbetrag wirklich als äussere Arbeit gewonnen wird. Ein solcher reversibler Uebergang ist z. B. folgender: Man lasse das

zuzusetzende Wasser zunächst bei constanter Temperatur unter dem Druck seines gesättigten Dampfes unendlich langsam verdampfen. Wenn Alles in Dampf verwandelt ist, lasse man den Dampf sich isotherm und umkehrbar weiter ausdehnen, so lange bis die Dichte des Dampfes derjenigen gleich ist, welche gesättigter Wasserdampf bei der betr. Temperatur in Berührung mit der Lösung besitzt. Nun bringe man den Dampf mit der Lösung in dauernde Berührung; das Gleichgewicht wird dadurch nicht gestört. Schliesslich condensire man durch unendlich langsame isothermische Compression den unmittelbar über der Lösung befindlichen Wasserdampf vollständig; er vertheilt sich dann gleichmässig durch die ganze Lösung. Dieser isothermische Prozess beteht aus lauter Gleichgewichtszuständen, er ist also reversibel, und die durch ihn gewonnene äussere Arbeit repräsentirt daher zugleich die bei direkter Mischung eingetretene Abnahme der freien Energie: $F_2 - F_1$.

Nehmen wir als weiteres Beispiel ein Knallgasgemenge, das durch einen elektrischen Funken zur Explosion gebracht wird. Der Funken spielt hier nur eine sekundäre Rolle, als auslösende Wirkung, da seine Energie gegen die übrigen zum Umsatz gelangenden Energiemengen nicht in Betracht kommt. Die Arbeit der chemischen Verwandtschaftskräfte, welche sich in diesem Prozess bethätigt, wird gemessen durch diejenige Arbeit, die man durch die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gewinnen könnte, wenn dieselbe auf irgend einem reversibeln Wege vorgenommen würde. Durch Division dieser Arbeit durch die Zahl der oxydirten Wasserstoffmoleküle erhält man ein Maass für die Grösse der Kraft, mit welcher ein Wasserstoffmolekül sich zu oxydiren strebt. Doch hat diese Definition der chemischen Kraft zunächst nur insofern Bedeutung, als sie eben mit jener Arbeit zusammenhängt.

§ 144. In dem Ausdruck (71) der freien Energie überwiegen bei chemischen Vorgängen die Aenderungen des ersten Gliedes: U oft bei Weitem die des zweiten Gliedes: ϑS. Deshalb kann man häufig statt der Abnahme von F auch die Abnahme von U, d. h. die Wärmetönung, als ein Maass der chemischen Arbeit ansehen, und den Satz aussprechen, dass die ohne äussere Arbeit eintretenden chemischen Umwandlungen im Sinne grösster Wärmeentwickelung erfolgen (Princip von BERTHELOT). Indessen bei

hohen Temperaturen, wo ϑ, und bei Gasen und verdünnten Lösungen, wo S gross wird, kann man die Vernachlässigung des Gliedes ϑS nicht ohne merklichen Fehler begehen. Daher erfolgen bei höherer Temperatur und in Gasen und verdünnten Lösungen chemische Aenderungen häufig auch in der Richtung steigender Gesammtenergie, d. h. unter Wärmeabsorption.

§ 145. Bei allen diesen Sätzen ist streng daran festzuhalten, dass sie sich nur auf isotherme Zustandsänderungen beziehen. Um die Frage zu beantworten, wie sich die freie Energie bei anderen Zustandsänderungen verhält, hat man nur aus (71) das vollständige Differential zu bilden:

$$dF = dU - \vartheta dS - Sd\vartheta$$

und dies in die allgemein giltige Beziehung (70) einzusetzen. Man erhält dann für einen beliebigen physikalischen oder chemischen Vorgang:

$$dF \leqq A - Sd\vartheta,$$

d. h. wenn die Temperatur sich ändert, besteht eine wesentlich verwickeltere Beziehung zwischen der geleisteten Arbeit A und der Aenderung der freien Energie F, — eine Beziehung, die sich im Allgemeinen wohl kaum fruchtbar verwerthen lässt.

§ 146. Berechnen wir den Werth der freien Energie für ein ideales Gas. Da hiefür nach Gleichung (35)

$$U = Mu = M(c_v \vartheta + \text{const.})$$

und nach Gleichung (52)

$$S = M\left(c_v \log \vartheta + \frac{R}{m} \log v + \text{const.}\right),$$

so ist nach (71)

$$F = M\left\{c_v \vartheta(\text{const.} - \log \vartheta) - \frac{R\vartheta}{m} \log v + \text{const.}\right\} \tag{74}$$

also behaftet mit einer additiven lineären Funktion von ϑ, die ganz nach Willkühr fixirt werden kann.

Bei einer isothermen Zustandsänderung des Gases ist nach § 142:

$$dF \leqq A$$

oder nach (74)

$$dF = -\frac{M\vartheta R}{m}\frac{dv}{v} = -p\,dV \leqq A.$$

Ist die Zustandsänderung reversibel, so ist die von Aussen aufgewendete Arbeit $A = -p\,d\,V$. Ist aber die Aenderung irreversibel, so gilt das Ungleichheitszeichen, d. h. die Compressionsarbeit ist grösser, oder die Ausdehnungsarbeit geringer als diejenige Arbeit, welche man bei reversibler Volumenänderung aufwenden bez. gewinnen würde.

§ 147. Dritter Fall. Isothermisch-isopiestischer Vorgang. Wenn ausser der Temperatur ϑ auch der äussere Druck p, unter dem das System stehen möge, andauernd constant gehalten wird, so lässt sich der Betrag der von Aussen aufgewendeten Arbeit angeben:

$$A = -p\,d\,V$$

und der Ausdruck in (69) stellt ein vollständiges Differential vor:

$$d\left(S - \frac{U + p\,V}{\vartheta}\right) \geqq 0\,.$$

Man kann also dann auch für endliche Zustandsänderungen den Satz aussprechen, dass die Funktion:

$$S - \frac{U + p\,V}{\vartheta} = \Phi \tag{75}$$

nothwendig zunimmt, und nur im Grenzfall, für reversible Aenderungen, constant bleibt.

§ 148. Gleichgewichtsbedingungen. Die allgemeinste aus der Thermodynamik für ein Körpersystem abzuleitende Gleichgewichtsbedingung beruht auf dem Satz, dass in einem System dann keine Veränderung eintreten kann, wenn die zu einer Veränderung nothwendige Bedingung in keiner Weise erfüllbar ist.

Nun ist nach (69) für jede in Wirklichkeit eintretende Veränderung eines Systems:

$$d\,S - \frac{d\,U - A}{\vartheta} > 0\,.$$

Denn das Gleichheitszeichen würde nur idealen Aenderungen entsprechen, und ideale Aenderungen treten in der Natur nicht ein. Folglich muss Gleichgewicht bestehen, wenn für jede mit den gegebenen festen Bedingungen des Systems verträgliche Zustandsänderung:

$$\delta\,S - \frac{\delta\,U - A}{\vartheta} \leqq 0\,.$$

Hier bezieht sich das Zeichen δ, im Gegensatz zum Zeichen d,

das der wirklichen Veränderung entspricht, auf irgend eine beliebige virtuelle unendlich kleine Zustandsänderung des Systems.

§ 149. In den meisten von uns weiter zu behandelnden Fällen ist, wenn eine gewisse virtuelle unendlich kleine Zustandsänderung mit den festen Bedingungen des Systems verträglich ist, auch die gerade entgegengesetzte, durch die entgegengesetzten Vorzeichen aller Variationen dargestellte Zustandsänderung mit ihnen verträglich. Das gilt immer dann, wenn die festen Bedingungen durch Gleichungen, nicht durch Ungleichungen ausgedrückt werden. In einem solchen Falle könnte man, falls für eine virtuelle Aenderung in obiger Bedingung das Zeichen $<$ gelten würde, einfach die entgegengesetzte Variation nehmen, um eine Zustandsänderung zu erhalten, welche den Bedingungen der wirklichen Vorgänge genügt und daher in der Natur eintreten kann. Hier ist also das Gleichgewicht nur dann nach allen Richtungen hin gesichert, wenn für jede mit den festen Bedingungen verträgliche Aenderung:

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{\vartheta} = 0. \tag{76}$$

Diese Gleichung spricht eine für das Gleichgewicht hinreichende, aber, wie wir eben sahen, nicht gerade in allen Fällen nothwendige Bedingung aus. Ja selbst wenn die festen Bedingungen eine Umkehrung der Vorzeichen aller Variationen gestatten, besteht erfahrungsgemäss manchmal thermodynamisches Gleichgewicht, ohne dass die letzte Gleichung erfüllt ist, d. h. es tritt unter Umständen in der Natur eine Veränderung nicht ein, obwohl sie sowohl den festen Bedingungen als auch den Forderungen des zweiten Hauptsatzes Genüge leisten würde. Man wird dadurch zu dem Schlusse geführt, dass sich in einem solchen Falle dem Eintritt der Veränderung eine Art Widerstand entgegenstellt, der wegen der Richtung, in welcher er wirkt, auch Trägheitswiderstand oder passiver Widerstand genannt wird. Solch ein Gleichgewichtszustand ist immer in gewissem Sinne labil; denn oft genügt eine geringfügige und mit den im System vorhandenen Grössen quantitativ garnicht vergleichbare Störung, um die Veränderung, dann oft mit grosser Heftigkeit, eintreten zu lassen. Beispiele hiefür bieten eine unter ihre Gefriertemperatur abgekühlte Flüssigkeit, ein übersättigter Dampf, eine übersättigte Lösung, eine explosible Substanz u. s. w. Wir werden uns vor-

wiegend mit den Bedingungen des stabilen Gleichgewichts beschäftigen, wie sie aus der Bedingung (76) folgen.

Diese Gleichung lässt sich unter gewissen Umständen als Maximum- oder Minimum-Bedingung aussprechen, nämlich immer, aber auch nur dann, wenn die äusseren Bedingungen, unter denen das System gehalten wird, derart sind, dass die linke Gleichungsseite als Variation einer einzigen Funktion dargestellt werden kann. Im Folgenden sind die wichtigsten derartigen Fälle hervorgehoben; sie entsprechen ganz den oben für gewisse spezielle Veränderungen abgeleiteten Sätzen, aus deren Inhalt auch unmittelbar zu erkennen ist, ob es sich hier um ein Maximum oder um ein Minimum handelt.

§ 150. Erster Fall (§ 141). Bei Ausschluss des Wärmeaustausches mit der Umgebung ist nach dem ersten Hauptsatz:

$$\delta U = A$$

und daher aus (76)

$$\delta S = 0. \tag{77}$$

D. h. unter allen Zuständen des Systems, die bei verhinderter äusserer Wärmezufuhr auseinander hervorgehen können, ist der Gleichgewichtszustand durch ein Maximum der Entropie ausgezeichnet. Wenn es mehrere Zustände gibt, in welchen die Entropie ihren Maximalwerth besitzt, so stellt jeder derselben einen Gleichgewichtszustand dar. Wenn aber der Werth der Entropie in einem bestimmten Zustand grösser ist als in allen übrigen in Betracht kommenden, so bezeichnet dieser Zustand das absolut stabile Gleichgewicht. Denn von ihm aus ist überhaupt keine Veränderung mehr möglich.

§ 151. Zweiter Fall (§ 142). Bei constant gehaltener Temperatur geht (76) über in:

$$\delta\left(S - \frac{U}{\vartheta}\right) + \frac{A}{\vartheta} = 0$$

oder nach (71):

$$-\delta F = -A$$

d. h. unter allen Zuständen, die das System bei constant gehaltener Temperatur annehmen kann, ist ein Gleichgewichtszustand dadurch ausgezeichnet, dass die freie Energie des Systems nicht abnehmen kann, ohne dass das System gleichzeitig eine äquivalente Arbeit nach aussen hin leistet.

Wenn der Betrag der äusseren Arbeit zu vernachlässigen ist, wie bei constant gehaltenem Volumen, oder bei vielen chemischen Vorgängen, so ist $A = 0$ und die Bedingung des Gleichgewichts lautet:

$$\delta F = 0,$$

d. h. unter allen Zuständen, die bei constant gehaltener Temperatur ohne Leistung äusserer Arbeit auseinander hervorgehen können, ist der stabilste Gleichgewichtszustand durch das absolute Minimum der freien Energie ausgezeichnet.

§ 152. Dritter Fall (§ 147). Wird ausser der Temperatur ϑ der Druck p, dem das System unterworfen ist, gleichmässig und constant gehalten, so hat man

$$A = -p\,\delta V \tag{78}$$

und die Gleichgewichtsbedingung (76) wird:

$$\delta\left(S - \frac{U + pV}{\vartheta}\right) = 0$$

oder nach (75)

$$\delta\,\Phi = 0, \tag{79}$$

d. h. bei constanter Temperatur und constantem Druck nimmt das System im stabilsten Gleichgewicht denjenigen Zustand an, welchem das absolute Maximum der Funktion Φ entspricht.

Wir werden nun nacheinander Gleichgewichtszustände verschiedener Systeme auf Grund der hier abgeleiteten Sätze betrachten, und dabei nach der Reihe von einfacheren zu complicirteren Fällen aufsteigen.

Vierter Abschnitt.

Anwendungen auf spezielle Gleichgewichtszustände.

I. Capitel. Homogenes System.

§ 153. Den Zustand des homogenen (§ 67) Systems nehmen wir, wie früher, als bestimmt an durch seine Masse M, seine Temperatur ϑ und entweder durch den Druck p oder durch das spezifische Volumen $v = \frac{V}{M}$. Wir wollen hier zunächst ausser M ϑ und v als unabhängige Variable wählen. Dann ist der

Druck p, sowie die spezifische Energie $u = \frac{U}{M}$ und die spezifische Entropie $s = \frac{S}{M}$ Funktion von ϑ und v, und zwar gilt für die spezifische Entropie die Definition (61):

$$ds = \frac{du + p\,dv}{\vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta + p}{\vartheta}\, dv.$$

Andrerseits ist

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\vartheta dv$$

Folglich, da $d\vartheta$ und dv voneinander unabhängig sind:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v \tag{79 a}$$

und

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta + p}{\vartheta}$$

Diese beiden Gleichungen gestatten eine Prüfung des zweiten Hauptsatzes an der Erfahrung. Denn differentiirt man die erste nach v, die zweite nach ϑ, so ergibt sich

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \vartheta\, \partial v} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta\, \partial v} =$$

$$= \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta\, \partial v} + \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v}{\vartheta} - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta + p}{\vartheta^2}.$$

oder:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p \tag{80}$$

und hierdurch, sowie durch die Gleichung (24) werden die obigen Ausdrücke für die Differentialquotienten von s nach ϑ und v:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_v &= \frac{c_v}{\vartheta} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\vartheta &= \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v. \end{aligned}\right\} \tag{81}$$

§ 154. Die Gleichung (80) in Verbindung mit der Gleichung (28) des ersten Hauptsatzes ergibt die Beziehung:

$$c_p - c_v = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \tag{82}$$

die sich entweder zur Prüfung des zweiten Hauptsatzes oder zur Berechnung von c_v aus c_p verwerthen lässt.

Da man $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$ häufig nicht direkt messen kann, so empfiehlt es sich, die Relation (6) zu benutzen, aus welcher folgt:

$$(83) \qquad c_p - c_v = -\vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p^2.$$

Da $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$ nothwendig negativ, so ist immer $c_p > c_v$; nur im Grenzfall, z. B. wenn der Ausdehnungscoefficient Null ist, wie für Wasser bei 4^0, ist $c_p - c_v = 0$.

Berechnen wir als Beispiel die spezifische Wärme bei constantem Volumen für Quecksilber von 0^0 C. unter Atmosphärendruck. Hierfür ist zu setzen:

$$c_p = 0,0333$$
$$\vartheta = 273$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{1\,014\,000}{0,000\,002\,95 \,.\, v},$$

wobei die Zahl im Nenner den auf Atmosphären bezogenen Compressibilitätscoefficienten (§ 15), die im Zähler den Betrag des Druckes einer Atmosphäre im absoluten Maass (§ 7) bedeutet.

$v = \frac{1}{13,6}$, Volumen von 1 gr Quecksilber bei 0^0 C.

$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = 0,000\,1812 \cdot v$ (§ 15) (thermischer Ausdehnungscoefficient.)

Um c_v in Calorien zu erhalten, hat man noch mit dem mechanischen Wärmeäquivalent $419 \,.\, 10^5$ (§ 61) zu dividiren und berechnet so aus (83):

$$c_p - c_v = \frac{273 \,.\, 1\,014\,000 \,.\, 0,000\,1812^2}{0,000\,002\,95 \,.\, 13,6 \,.\, 419 \,.\, 10^5}$$

$$c_p - c_v = 0,0054$$

und daraus mit Benutzung des obigen Werthes von c_p:

$$c_v = 0,0279.$$

§ 155. Diese für alle Substanzen gültige Berechnung der Differenz der spezifischen Wärmen eröffnet einen Einblick in die Grössenordnung der verschiedenen Einflüsse, welche für diese Differenz von Bedeutung sind. Nach der Gleichung (28) des ersten Hauptsatzes ist die Differenz der beiden spezifischen Wärmen:

$$c_p - c_v = \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right\} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$$

durch zwei Ursachen bedingt: erstens durch die Veränderlichkeit der Energie u mit dem Volumen, zweitens durch die bei der Ausdehnung geleistete äussere Arbeit. Die erste Ursache bedingt das Glied:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p,$$

die zweite das Glied:

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p.$$

Um zu untersuchen, welchem von beiden Gliedern der grössere Einfluss zukommt, bilden wir das Verhältniss des ersten zum zweiten:

$$\frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta$$

oder nach (80):

$$\frac{\vartheta}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - 1 \tag{84}$$

oder nach (6):

$$-\frac{\vartheta}{p}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta - 1.$$

Ein Blick in die Tabellen der thermischen Ausdehnungscoeffizienten und der Compressibilitätscoeffizienten fester und flüssiger Körper lehrt, dass unter gewöhnlichen Umständen das erste Glied dieses Ausdrucks eine grosse Zahl ist, wogegen das zweite Glied 1 gänzlich zu vernachlässigen ist. Für Quecksilber bei 0^0 C. z. B. ergeben die obigen Daten:

$$273 \cdot \frac{0{,}000\,1812}{0{,}000\,002\,95} = 16800$$

Eine Ausnahme bildet z. B. Wasser bei 4^0 C.

Daraus folgt, dass bei festen und flüssigen Körpern die Differenz $c_p - c_v$ der beiden spezifischen Wärmen in der Regel nicht sowohl durch die bei der Ausdehnung geleistete äussere Arbeit, sondern vielmehr durch die Abhängigkeit der Energie vom Volumen bedingt ist. Bei idealen Gasen dagegen ist es gerade umgekehrt. Hier ist nach (19) die innere Energie unabhängig vom Volumen, d. h.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta = 0$$

und daher fällt bei der Ausdehnung der Einfluss der inneren Energie gegen den der äusseren Arbeit ganz fort. In der That

ist aus (84) auch direkt zu entnehmen, dass für die Zustandsgleichung eines idealen Gases der ganze Ausdruck verschwindet.

Bei gewöhnlichen Gasen wird sowohl die innere Energie als auch die äussere Arbeit zu berücksichtigen sein.

§ 156. Was nun ferner die Summe der beiden besprochenen Einflüsse, also die ganze Differenz $c_p - c_v$ betrifft, so hat dieselbe für feste und flüssige Körper gewöhnlich einen verhältnissmässig kleinen Werth, oder das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ ist nur wenig grösser als 1; d. h. bei festen und flüssigen Körpern spielt die Abhängigkeit der Energie von der Temperatur eine viel grössere Rolle als die vom Volumen. Bei Gasen ist γ grösser, und zwar im Allgemeinen um so grösser, aus je weniger Atomen das Gasmolekül besteht. Für Wasserstoff, Sauerstoff und die meisten anderen zweiatomigen Moleküle ist $\gamma = 1{,}41$ (§ 87). Der grösste je beobachtete Werth von γ ist der von Kundt und Warburg für den einatomigen Quecksilberdampf gefundene: 1,666.

§ 157. Für manche Anwendungen des zweiten Hauptsatzes ist es bequem, statt der Variablen ϑ und v, wie wir es bisher gethan haben, die Variablen ϑ und p als unabhängige Variable einzuführen. Dann ergibt sich aus (61):

$$ds = \frac{du + p\,dv}{\vartheta}$$

$$= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]\frac{d\vartheta}{\vartheta} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_\vartheta + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta\right]\frac{dp}{\vartheta}.$$

Andrerseits ist

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\vartheta dp.$$

Folglich:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p}{\vartheta}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_\vartheta + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta}{\vartheta}.$$

Die erste dieser Gleichungen nach p, die zweite nach ϑ differentiirt ergibt

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \vartheta\,\partial p} = \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta\,\partial p} + p\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta\,\partial p} + \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p}{\vartheta}$$

$$= \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial p} + p \frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta \partial p}}{\vartheta} - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_\vartheta + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta}{\vartheta^2}$$

und daraus:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_\vartheta = - \vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta .$$

Hierdurch, sowie durch Gleichung (26) werden die obigen Ausdrücke der Differentialquotienten von s nach ϑ und p:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{c_p}{\vartheta}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\vartheta = - \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$$

und endlich durch Differentiation der ersten Gleichung nach p, der zweiten nach ϑ, und Gleichsetzung der Werthe:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_\vartheta = - \vartheta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}\right)_p . \tag{85}$$

Diese Gleichung enthält nur direkt messbare Grössen; sie bringt die Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungscoeffizienten einer Substanz von der Temperatur, d. h. die Abweichung vom Gay Lussac'schen Gesetz, in Beziehung zur Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck.

§ 158. Mittelst der vom zweiten Hauptsatz gelieferten Beziehungen können wir auch den früher (§ 70) beschriebenen Versuchen, welche Thomson und Joule über die Temperaturänderung eines durch einen Wattepfropf langsam hindurchgepressten Gases anstellten, eine weitergehende Deutung geben, als dort, wo wir sie nur zur Bestimmung der Eigenschaften idealer Gase verwertheten. Damals haben wir schon ausgeführt, dass diese Versuche im Wesentlichen darauf hinauskommen, einem Gase ohne Zuleitung oder Ableitung äusserer Wärme[1] eine Volumenvergrösserung $V_2 - V_1$, auf die Masseneinheit bezogen: $v_2 - v_1$ zu ertheilen, während die auf die Masseneinheit des Gases ausgeübte äussere Arbeit durch

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = A$$

ausgedrückt wird. Diese Grösse verschwindet für ein ideales

[1] Inwieweit diese Bedingung in Wirklichkeit erfüllt ist, lässt sich durch Messungen in der Umgebung der vom Gase durchströmten Röhre feststellen.

Gas, da dann die Temperatur constant bleibt. Für ein wirkliches Gas aber kann man setzen:

$$p_1 = p$$
$$p_2 = p + \varDelta p \qquad (\varDelta p < 0)$$
$$v_1 = v$$
$$v_2 = v + \varDelta v \qquad (\varDelta v > 0)$$

mithin
$$A = -\varDelta(p v)$$

und nach dem ersten Hauptsatz, da $Q = 0$:

$$\varDelta u = A + Q = -\varDelta(p v).$$

Nehmen wir nun der Einfachheit halber die Aenderungen $\varDelta p$ und $\varDelta v$ klein an, so lässt sich die letzte Gleichung schreiben:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v \varDelta \vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta \varDelta v = -v \varDelta p - p \varDelta v$$

oder mit Berücksichtigung von (24), (82) und (80):

$$\left\{c_p - \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right\} \varDelta \vartheta + \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \varDelta v = -v \varDelta p,$$

ferner nach (6):

$$c_p \varDelta \vartheta = -v \varDelta p + \vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \cdot \left\{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \varDelta \vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta \varDelta v\right\}$$

$$c_p \varDelta \vartheta = -v \varDelta p + \vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \varDelta p$$

und daraus

$$(86) \qquad \varDelta \vartheta = \frac{\vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p - v}{c_p} \varDelta p$$

Mit Hülfe dieser einfachen Gleichung lässt sich die in dem Thomson-Joule'schen Versuch eintretende Temperaturänderung $\varDelta \vartheta$ des Gases bei bekannter Druckdifferenz $\varDelta p$ in Beziehung bringen zur spezifischen Wärme c_p bei constantem Druck und zu der Abweichung des Gases vom Gay Lussac'schen Gesetz. Denn nach diesem Gesetz wäre v bei constantem Druck proportional ϑ, also nach der Gleichung (86) $\varDelta \vartheta = 0$, wie es in der That für ideale Gase zutrifft.

§ 159. Thomson und Joule haben die Resultate ihrer Messungen zusammengefasst in die Formel:

$$\varDelta \vartheta = \frac{\alpha}{\vartheta^2} \varDelta p,$$

wobei α constant. Drückt man p in Atmosphären aus, so ist z. B. für Luft:

$$\alpha = 0{,}276 \cdot (273)^2 .$$

Diese Formel ist jedenfalls nur angenähert richtig. Innerhalb des Bereichs ihrer Gültigkeit erhält man durch Vergleichung mit (86):

$$\vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p - v = c_p \cdot \frac{\alpha}{\vartheta^2} \tag{87}$$

und durch Differentiation nach ϑ:

$$\vartheta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}\right)_p = \frac{\alpha}{\vartheta^2}\left(\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}\right)_p - \frac{2\,\alpha\, c_p}{\vartheta^3} .$$

Hieraus mit Rücksicht auf (85):

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_\vartheta + \frac{\alpha}{\vartheta^2}\left(\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}\right)_p - \frac{2\,\alpha\, c_p}{\vartheta^3} = 0 .$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$c_p = \vartheta^2 \cdot f(\vartheta^3 - 3\,\alpha p),$$

wobei $f(x)$ eine ganz beliebige Funktion eines einzigen Arguments x bedeutet.

Nehmen wir nun an, dass für kleine Werthe von p sich das Gas bei jeder Temperatur unbegrenzt dem idealen Verhalten nähert, so wird für $p = 0$ c_p constant $= c_p{}^0$ (z. B. für Luft in calorischem Maasse: 0,238) und daher allgemein:

$$c_p = c_p{}^0\, \vartheta^2 (\vartheta^3 - 3\,\alpha p)^{-\frac{2}{3}}$$

$$c_p = \frac{c_p{}^0}{\left(1 - \frac{3\,\alpha\, p}{\vartheta^3}\right)^{\frac{2}{3}}} . \tag{88}$$

Dieser Ausdruck von c_p lässt sich nun weiter benutzen, um auch v als Function von ϑ und p zu bestimmen. Es folgt nämlich aus (87)

$$\vartheta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{v}{\vartheta}\right)_p = \frac{\alpha\, c_p}{\vartheta^2} = \frac{\alpha\, c_p{}^0}{(\vartheta^3 - 3\,\alpha\, p)^{\frac{2}{3}}}$$

und daraus:

$$\frac{v}{\vartheta} = \alpha\, c_p{}^0 \int \frac{d\vartheta}{\vartheta^4 \cdot \left(1 - \frac{3\,\alpha\, p}{\vartheta^3}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

oder:

$$v = \frac{c_p{}^0 \vartheta}{3p} \left\{ \sqrt[3]{1 - \frac{3\alpha p}{\vartheta^3}} + \beta \right\} \tag{89}$$

als Zustandsgleichung des Gases. Die Integrationsconstante β bestimmt sich aus der Dichte bei 0^0 und Atmosphärendruck. Wie die THOMSON-JOULE'sche Formel, so haben auch die Gleichungen (88) und (89) nur beschränkte Gültigkeit. Es ist aber principiell von Interesse, zu sehen, wie diese verschiedenen Beziehungen mit Nothwendigkeit aus einander hervorgehen.

§ 160. Eine weitere Anwendung von principiell wichtiger Bedeutung, welche der zweite Hauptsatz zu machen gestattet, ist die Bestimmung der absoluten Temperatur ϑ eines Körpers nach einer Methode, die unabhängig ist von den Abweichungen der Gase vom idealen Zustand. Wir haben früher (§ 4) die Temperatur definirt durch ein Gasthermometer, mussten aber dort die Definition beschränken auf die Fälle, wo die verschiedenen Gasthermometer (Wasserstoff, Luft u. s. w.) so übereinstimmende Angaben liefern, wie sie für die beabsichtigte Genauigkeit erforderlich sind. Für alle anderen Fälle aber — und bei hohen Genauigkeitsanforderungen kommen hier auch die mittleren Temperaturen in Betracht — hatten wir die Definition der absoluten Temperatur vorläufig suspendirt. Mit Hülfe der Gleichung (80) sind wir nun im Stande, eine vollständig exakte, von dem Verhalten spezieller Substanzen gänzlich unabhängige Definition der absoluten Temperatur zu liefern.

Gehen wir von irgend einem willkührlich angenommenen Thermometer aus (z. B. Quecksilberthermometer, oder auch Skalenausschlag eines Thermoelements oder eines Bolometers), dessen Angaben wir mit t bezeichnen wollen, so handelt es sich darum, dies Thermometer auf ein absolutes zu reduciren, d. h. die absolute Temperatur ϑ als Funktion von t zu bestimmen. Was wir direkt messen können, ist die Abhängigkeit des Verhaltens irgend einer bequem zu behandelnden Substanz, z. B. eines Gases, von t und von v oder p. Wir führen also in (80) etwa t und v als unabhängige Variable statt ϑ und v ein und erhalten:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{d t}{d \vartheta} - p.$$

Hier sind $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t$, p und $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ als messbare Funktionen von t und v anzusehen; daher lässt sich diese Differentialgleichung in folgender Weise integriren:

$$\int \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \int \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v d t}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}.$$

Setzt man noch fest, dass für den Gefrierpunkt des Wassers, wo $t = t_0$ sein möge, $\vartheta = \vartheta_0 = 273$, so ist

$$\log \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \int_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v d t}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}$$

und hierdurch ϑ vollständig als Funktion von t bestimmt. Das Volumen v fällt offenbar in dem Ausdruck unter dem Integralzeichen ganz aus.

§ 161. Was nun die Messung der einzelnen Grössen unter dem Integralzeichen betrifft, so ergibt sich der Zähler direkt aus der Zustandsgleichung der Substanz, der Nenner aber aus der Wärmemenge, welche die Substanz bei isothermer reversibler Ausdehnung von Aussen aufnimmt.

Denn nach der Gleichung (22) des ersten Hauptsatzes ist für isotherme reversible Ausdehnung das Verhältniss der zugeführten Wärmemenge q zur Volumenänderung dv:

$$\left(\frac{q}{d v}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p.$$

§ 162. Statt die Wärmemenge zu messen, welche eine Substanz bei isothermer Ausdehnung von Aussen aufnimmt, stellt man zur Bestimmung der absoluten Temperatur bequemer Versuche an von der Art der soeben besprochenen von Thomson und Joule über die Temperaturänderung eines langsam ausströmenden Gases. Führen wir nämlich in der Gleichung (86), welche die Theorie dieser Versuche, bezogen auf absolute Temperaturen, darstellt, statt der absoluten Temperatur ϑ wieder t (§ 160) ein, so ist zu setzen:

$$\Delta \vartheta = \frac{d\vartheta}{dt} \Delta t$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{dt}{d\vartheta}$$

$$c_p = \left(\frac{q}{d\vartheta}\right)_p = \left(\frac{q}{dt}\right)_p \cdot \frac{dt}{d\vartheta} = c_p' \frac{dt}{d\vartheta},$$

wenn c_p' die auf die Temperatur t bezogene spezifische Wärme bei constantem Druck bezeichnet. Folglich aus (86):

$$\Delta t = \frac{\vartheta \left(\frac{\partial v}{d t}\right)_p \frac{dt}{d\vartheta} - v}{c_p'} \cdot \Delta p$$

und wieder durch Integration:

$$\text{(90)} \qquad \log \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \int_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + c_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J,$$

wo nun wieder unter dem Integralzeichen lauter direkt und verhältnissmässig bequem messbare Grössen stehen.

§ 163. In der von uns § 160 gemachten Festsetzung, dass für t_0, den Gefrierpunkt des Wassers, $\vartheta = \vartheta_0 = 273$ sein soll, liegt die Voraussetzung, dass der Ausdehnungscoeffizient α der idealen Gase schon bekannt ist. Da aber genau genommen die wirklichen Gase sämmtlich bei allen Temperaturen Abweichungen von einander und vom idealen Verhalten zeigen, so wollen wir uns auch noch von dieser Voraussetzung befreien. Wir thun dies, indem wir zur ursprünglichen Definition der Temperatur (§ 3) zurückkehren und festsetzen, dass die Differenz der absoluten Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Wassers ϑ_1, und der des unter Atmosphärendruck gefrierenden Wassers ϑ_0:

$$\text{(91)} \qquad \vartheta_1 - \vartheta_0 = 100$$

sein soll.

Bedeutet nun t_1 die am t-Thermometer gemessene Temperatur des Siedepunkts, so ist nach (90)

$$\text{(92)} \qquad \log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_0} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + c_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J_1$$

und die Elimination von ϑ_0 und ϑ_1 aus (90), (91) und (92) ergibt als absolute Temperatur

$$\vartheta = \frac{100 \, . \, e^J}{e^{J_1} - 1}. \tag{93}$$

Hieraus erhält man auch den Ausdehnungscoeffizienten eines idealen Gases, unabhängig von jedem Gasthermometer:

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta_0} = \frac{e^{J_1} - 1}{100}. \tag{94}$$

Da der Ausdruck unter dem Integralzeichen in jedem der beiden Integrale J und J_1 nothwendig allein von t und nicht noch von einer zweiten Variablen abhängt, so genügt es zur Berechnung des Integrals, wenn man die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen t unter einer vereinfachenden Bedingung, z. B. immer bei dem nämlichen Druck (Atmosphärendruck) vornimmt.

§ 164. Noch einfacher wird die Formel, wenn man, unter Beschränkung auf Atmosphärendruck, für das t-Thermometer als thermometrische Substanz (§ 3) gerade dasjenige Gas nimmt, mit welchem man die Ausströmungsversuche anstellt. Dann ist nämlich der auf die Temperatur t bezogene Ausdehnungscoeffizient α' constant, und, wenn, wie gewöhnlich, $t_0 = 0$ und $t_1 = 100$ gesetzt ist:

$$v = v_0 (1 + \alpha' t),$$

wobei v_0 das spezifische Volumen bei der Gefriertemperatur des Wassers und Atmosphärendruck bezeichnet.

Ferner:
$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha' v_0,$$

daher aus (90):

$$J = \int_0^t \frac{\alpha' \, d t}{1 + \alpha' t + \frac{c_p'}{v_0} \frac{\Delta t}{\Delta p}}$$

und aus (92):

$$J_1 = \int_0^{100} \frac{\alpha' \, d t}{1 + \alpha' t + \frac{c_p'}{v_0} \frac{\Delta t}{\Delta p}}.$$

Für ein nahezu ideales Gas, wie z. B. Luft, ist Δt klein, und daher das Glied mit c_p' und v_0 nur ein Correktionsglied, in welchem die Ansprüche an die Genauigkeit der Coeffizienten c_p'

und v_0 entsprechend ermässigt sind. Für ein vollkommen ideales Gas wäre $\Delta t = 0$, und aus den letzten beiden Gleichungen:

$$J = \log(1 + \alpha' t), \qquad J_1 = \log(1 + 100\,\alpha'),$$

mithin nach (93):

$$\vartheta = t + \frac{1}{\alpha'}$$

und nach (94):

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta_0} = \alpha'$$

wie es sein muss.

Sobald durch eine genaue Messung wenn auch nur mit einer einzigen Substanz ϑ als Funktion von t bestimmt ist, kann die Frage nach der Grösse der absoluten Temperatur auch praktisch als allgemein gelöst gelten.

Wie durch Messungen an homogenen Substanzen lässt sich die absolute Temperatur auch mittelst der Theorie heterogener Systeme bestimmen. Vgl. unten § 177.

II. Capitel. System in verschiedenen Aggregatzuständen.

§ 165. Wir untersuchen im Folgenden das Gleichgewicht eines Systems, dessen einzelne Theile verschiedenen Aggregatzuständen, dem festen, flüssigen oder gasförmigen, angehören können. Dabei nehmen wir überall an, dass der Zustand jedes dieser Theile durch Masse, Temperatur und Volumen vollständig bestimmt ist, oder anders ausgedrückt, dass das ganze System von einem einzigen unabhängigen Bestandtheil (§ 198) gebildet wird. Es ist dazu nicht erforderlich, dass das System oder dass auch nur ein einzelner Theil des Systems chemisch homogen ist. Die Frage nach der chemischen Homogenität lässt sich im Allgemeinen garnicht einmal strenge beantworten (vgl. § 92), z. B. ist es noch sehr dahingestellt, ob im flüssigen Wasser die Moleküle dieselben sind wie im Eis, ja es ist wegen der anomalen Eigenschaften des flüssigen Wassers in der Nähe des Gefrierpunktes sogar wahrscheinlich, dass die Moleküle schon innerhalb des flüssigen Wassers nicht alle gleichartig sind. Die Entscheidung darüber ist für die folgenden Untersuchungen ganz ohne Belang. Es kann sogar das System aus verschiedenartigen Stoffen in beliebigem Gewichtsverhältniss

zusammengesetzt sein und etwa eine Lösung oder eine Legirung bilden. Was wir hier voraussetzen wollen, ist nur dies, dass der innere Zustand jedes homogenen Theiles der betrachteten Substanz bei bestimmter Temperatur ϑ und bestimmtem spezifischen Volumen v ein ganz bestimmter ist, dass also, falls die Substanz aus verschiedenartigen Stoffen zusammengesetzt ist, das Gewichtsverhältniss derselben in allen Theilen des Systems das nämliche ist. Dann können wir die Frage, um deren Beantwortung es sich hier handelt, in folgender Form aussprechen:

Wir denken uns die Substanz, deren Gesammtmasse M gegeben ist, in eine feste Hülle vom gegebenen Volumen V eingeschlossen und ihr durch Zuleitung von Wärme eine gegebene Energie U mitgetheilt. Wird nun dies System nach Aussen abgeschlossen und sich selbst überlassen, so bleibt M, V und U constant; dagegen die Entropie S nimmt zu. Nun suchen wir den, oder wenn es mehrere sind, die Gleichgewichtszustände zu bestimmen, welche das System annehmen kann, und zugleich die Bedingungen dafür anzugeben, unter denen das Gleichgewicht stabil oder labil ist. Die vollständige Durchführung dieser Untersuchung wird ermöglicht durch den in der Gleichung (77) ausgesprochenen Satz, dass unter allen Zuständen, die bei verhinderter äusserer Wärmezufuhr auseinander hervorgehen können, der stabilste Gleichgewichtszustand durch das absolute Maximum der Entropie ausgezeichnet ist. Im Allgemeinen wird aber, wie wir sehen werden, die Entropie des Systems unter den angegebenen äusseren Bedingungen mehrere relative Maxima annehmen können; dann entspricht jedem Maximum, welches nicht das absolute ist, ein mehr oder weniger labiler Gleichgewichtszustand. Wenn sich das System in einem derartigen Zustand befindet (z. B. als übersättigter Dampf), so kann unter Umständen, wenn eine gewisse beliebig kleine, aber passende Störung hinzutritt, das System sich um endliche Strecken aus dem Zustand entfernen und in einen anderen Gleichgewichtszustand übergehen, dem dann nothwendig ein grösserer Werth der Entropie entspricht als dem vorigen.

§ 166. Wir haben nun zunächst diejenigen Zustände aufzusuchen, in denen die Entropie S des Systems ein Maximum annimmt.

Die allgemeinste Annahme über den Zustand des Systems

ist die, dass sich drei verschiedene Theile desselben in den drei verschiedenen Aggregatzuständen befinden. Bezeichnen wir demnach die Massen dieser Theile mit M_1, M_2, M_3, wobei die spezielle Bedeutung der einzelnen Indices einstweilen offen gelassen ist, so haben wir als gegebene Masse des ganzen Systems:

$$M_1 + M_2 + M_3 = M.$$

Die Grössen M sind positiv, einzelne können auch Null sein.

Ferner muss, weil der gesuchte Zustand ein Gleichgewichtszustand ist, jeder dieser drei Theile des Systems auch für sich im Gleichgewicht, d. h. von gleichmässiger Temperatur und Dichte sein, und es gelten für ihn alle im vorigen Capitel für ein homogenes System abgeleiteten Sätze.

Bezeichnen also v_1, v_2, v_3 die spezifischen Volumina, so ist das gegebene Volumen des Systems:

$$M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 = V.$$

Analog erhält man für die gegebene Energie des Systems:

$$M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 = U,$$

wobei die u die spezifischen Energieen bezeichnen.

Diese drei Gleichungen entsprechen den gegebenen äusseren Bedingungen.

§ 167. Für die Entropie erhält man nun:

$$S = M_1 s_1 + M_2 s_2 + M_3 s_3,$$

wobei die s die spezifischen Entropieen bezeichnen.

Aus dieser Gleichung ergibt sich für irgend eine unendlich kleine Zustandsänderung:

$$\delta S = \sum M_1 \delta s_1 + \sum s_1 \delta M_1,$$

wenn hier, wie überall im Folgenden, das Zeichen $\sum$ für die Summirung über die Ziffern 1, 2, 3 gebraucht wird. Mit Rücksicht darauf, dass nach (61) allgemein:

$$\delta s = \frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta}$$

erhält man:

$$(95) \qquad \delta S = \sum \frac{M_1 \delta u_1}{\vartheta_1} + \sum \frac{M_1 p_1 \delta v_1}{\vartheta_1} + \sum s_1 \delta M_1.$$

Die Variationen sind aber nicht alle unabhängig voneinander, vielmehr folgt aus den drei äusseren Bedingungsgleichungen des vorigen Paragraphen durch Variation:

$$\left.\begin{aligned} &\sum \delta M_1 = 0 \\ &\sum M_1\,\delta v_1 + \sum v_1\,\delta M_1 = 0 \\ &\sum M_1\,\delta u_1 + \sum u_1\,\delta M_1 = 0 \end{aligned}\right\} \tag{96}$$

Wir müssen daher mit Hülfe dieser drei Gleichungen irgend 3 Variationen aus dem Ausdruck von δS eliminiren, um in demselben lauter unabhängige Variationen zu erhalten. Wenn wir z. B. aus diesen letzten Gleichungen die Werthe von δM_2, δv_2 und δu_2 entnehmen und sie in (95) einsetzen, so kommt:

$$\left.\begin{aligned} \delta S = &\left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_2}\right) M_1\,\delta u_1 - \left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_3}\right) M_3\,\delta u_3 \\ &+ \left(\frac{p_1}{\vartheta_1} - \frac{p_2}{\vartheta_2}\right) M_1\,\delta v_1 - \left(\frac{p_2}{\vartheta_2} - \frac{p_3}{\vartheta_3}\right) M_3\,\delta v_3 \\ &+ \left(s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{\vartheta_2} - \frac{p_2 (v_1 - v_2)}{\vartheta_2}\right) \delta M_1 \\ &- \left(s_2 - s_3 - \frac{u_2 - u_3}{\vartheta_2} - \frac{p_2 (v_2 - v_3)}{\vartheta_2}\right) \delta M_3 \end{aligned}\right\} \tag{97}$$

Da nun die in diesem Ausdruck vorkommenden 6 Variationen vollständig unabhängig von einander sind, so muss, damit nach (77) δS für alle beliebigen Zustandsänderungen $= 0$ ist, jeder der 6 Coeffizienten verschwinden. Mithin haben wir:

$$\left.\begin{aligned} &\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 \, (= \vartheta) \\ &p_1 = p_2 = p_3 \\ &s_1 - s_2 = \frac{(u_1 - u_2) + p_1 (v_1 - v_2)}{\vartheta} \\ &s_2 - s_3 = \frac{(u_2 - u_3) + p_2 (v_2 - v_3)}{\vartheta} \end{aligned}\right\} \tag{98}$$

Diese 6 Gleichungen stellen nothwendige Eigenschaften eines Zustandes dar, dem ein Maximum der Entropie entspricht, also eines Gleichgewichtszustandes. Die ersten 4 derselben sprechen die Gleichheit von Temperatur und Druck aus, das Hauptinteresse concentrirt sich daher auf die beiden letzten Gleichungen, in welchen die thermodynamische Theorie der Schmelzung, Verdampfung und Sublimirung enthalten ist.

§ 168. Wir wollen jene beiden Gleichungen zunächst auf eine etwas einfachere Form bringen, indem wir für die spezifische Entropie s, die wir, wie auch u und p, als Funktion der

unabhängigen Variablen ϑ und v betrachten, ihren Werth einsetzen. Da nämlich allgemein nach (61):

$$d s = \frac{d u + p\, d v}{\vartheta},$$

so haben wir durch Integration dieser Gleichung:

$$s_1 - s_2 = \int_2^1 \frac{d u + p\, d v}{\vartheta}.$$

Die obere Grenze des Integrals ist durch die Werthe $\vartheta = \vartheta_1$, $v = v_1$, die untere durch die Werthe $\vartheta = \vartheta_2$, $v = v_2$ bestimmt. Der Integrationsweg ist ganz beliebig und hat auf den Werth der Differenz $s_1 - s_2$ gar keinen Einfluss. Da nun nach (98) $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta$, so wollen wir den isothermen Integrationsweg $\vartheta =$ const. wählen und erhalten dadurch:

$$s_1 - s_2 = \frac{u_1 - u_2}{\vartheta} + \frac{1}{\vartheta}\int_{v_2}^{v_1} p\, d v.$$

In dem Integral ist nun die Integration bei constantem ϑ auszuführen, indem p als eine durch die Zustandsgleichung der homogenen Substanz bekannte Funktion von ϑ und v anzusehen ist.

Substituirt man den Werth von $s_1 - s_2$ in die Gleichungen (98), so ergibt sich die Relation:

(99)
$$\int_{v_2}^{v_1} p\, d v = p_1 (v_1 - v_2).$$

Ebenso:

$$\int_{v_3}^{v_2} p\, d v = p_2 (v_2 - v_3).$$

Fügen wir noch hinzu: $p_1 = p_2 = p_3$,

so haben wir hier im Ganzen 4 Gleichungen mit den 4 Unbekannten ϑ, v_1, v_2, v_3, welchen jeder Gleichgewichtszustand genügen muss.

Die in diesen Gleichungen vorkommenden Constanten hängen offenbar lediglich von der chemischen Beschaffenheit der Substanz, nicht aber von den gegebenen Werthen der Masse M,

des Volumens V und der Energie U des Systems ab. Man kann daher diese Gleichungen die „inneren“ Gleichgewichtsbedingungen nennen, im Gegensatz zu den Gleichungen im § 166, welche die äusseren Umstände bezeichnen, denen das System unterworfen ist.

§ 169. Ehe wir zur Betrachtung und Vergleichung der aus den entwickelten Gleichungen sich ergebenden Werthe der Unbekannten übergehen, wollen wir allgemein untersuchen, ob bez. unter welcher Bedingung dieselben auch wirklich einen Maximalwerth der Entropie, und nicht etwa z. B. einen Minimalwerth liefern. Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir den Werth der zweiten Variation $\delta^2 S$ berechnen. Ist derselbe für alle möglichen Zustandsänderungen negativ, so ist der betr. Zustand jedenfalls ein Maximalzustand.

Wir variiren daher den Ausdruck (97) von δS und erhalten dadurch den Werth von $\delta^2 S$, welcher sich bedeutend vereinfacht, wenn wir die Gleichungen (98), die aber selber nicht variirt werden dürfen, benutzen. Berücksichtigen wir dann noch die festen Bedingungen, sowohl in unvariirter wie in der variirten Form (96), so ergibt sich schliesslich:

$$\delta^2 S = -\sum \frac{M_1\, \delta s_1\, \delta \vartheta_1}{\vartheta_1} + \sum \frac{M_1\, \delta p_1\, \delta v_1}{\vartheta_1},$$

wofür man auch schreiben kann:

$$\vartheta\, \delta^2 S = -\sum M_1 (\delta s_1\, \delta \vartheta_1 - \delta p_1\, \delta v_1).$$

Um alle Variationen auf die der unabhängigen Variabeln ϑ und v zu reduciren, setzen wir noch nach (81):

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_v \delta \vartheta + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\vartheta \delta v$$

$$= \frac{c_v}{\vartheta}\, \delta \vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \delta v$$

und

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \delta \vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta \delta v,$$

dann erhalten wir:

$$\vartheta\, \delta^2 S = -\sum M_1 \left(\frac{(c_v)_1}{\vartheta}\, \delta \vartheta_1{}^2 - \left(\frac{\partial p_1}{\partial v}\right)_\vartheta \delta v_1{}^2\right). \qquad (100)$$

Wenn die Grössen $(c_v)_1, (c_v)_2, (c_v)_3$ alle positiv und die Grössen $\left(\frac{\partial p_1}{\partial v}\right)_\vartheta, \ldots$ alle negativ sind, so ist $\delta^2 S$, wie man sieht, in jedem Falle negativ, also S wirklich ein Maximum, und der

Zustand ein Gleichgewichtszustand. Da nun c_v als spezifische Wärme bei constantem Volumen stets positiv ist, so hängt die Bedingung des Gleichgewichts davon ab, ob $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$ für alle drei Theile des Systems negativ ist oder nicht. Im letzteren Fall ist kein Gleichgewicht vorhanden. In der That ist aus der unmittelbaren Erfahrung ersichtlich, dass in jedem Gleichgewichtszustand $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ ist, da sich der Druck, sei er positiv oder negativ, bei constanter Temperatur immer in entgegengesetzter Richtung wie das Volumen verändert. Es gibt aber, wie ein Blick auf die in Fig. 1 (§ 26) gegebene graphische Darstellung der Grösse p als isotherme Funktion von v lehrt, auch Zustände, in denen $\frac{\partial p}{\partial v}$ positiv ist. Diese Zustände stellen also niemals eine Gleichgewichtslage dar, und sind deshalb auch nicht der direkten Beobachtung zugänglich. Wenn dagegen $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ ist, so findet Gleichgewicht statt; doch braucht dasselbe noch nicht stabil zu sein; es kommt dann darauf an, ob nicht unter den gegebenen Bedingungen noch ein anderer Gleichgewichtszustand möglich ist, dem ein grösserer Werth der Entropie entspricht.

Wir wollen nun im Folgenden die Werthe der Unbekannten ϑ, v_1, v_2, v_3 untersuchen, die eine Lösung der inneren Gleichgewichtsbedingungen (98) vorstellen; es wird dies, wie wir sehen werden, auf verschiedene Arten möglich sein. Wenn das geschehen ist, wollen wir (von § 189 an) die weitere Frage behandeln, welche der verschiedenartigen Lösungen in jedem Einzelfalle, unter den gegebenen äusseren Bedingungen, den stabilsten Gleichgewichtszustand, d. h. den grössten Werth der Entropie des Systems liefert.

§ 170. Erste Lösung. Wenn wir erstens setzen:

$$v_1 = v_2 = v_3 = v,$$

so werden dadurch alle vier Gleichungen (98) befriedigt. Denn da ohnehin die Temperatur ϑ allen drei Theilen des Systems gemeinsam ist, werden dadurch ihre Zustände vollkommen identisch, d. h. das ganze System ist homogen. Der Zustand des Systems ist dann bestimmt, wenn man noch die Gleichungen

des § 166 hinzunimmt, welche die äusseren Bedingungen aussprechen. Dieselben lauten in diesem Falle:

$$M_1 + M_2 + M_3 = M$$
$$v(M_1 + M_2 + M_3) = V$$
$$u(M_1 + M_2 + M_3) = U$$

Folglich:
$$v = \frac{V}{M} \text{ und } u = \frac{U}{M}.$$

Aus v und u ergibt sich dann auch ϑ, da u als bekannte Funktion von ϑ und v vorausgesetzt ist.

Diese Lösung hat immer einen bestimmten Sinn, sie stellt aber, wie wir an Gleichung (100) gesehen haben, nur dann einen Gleichgewichtszustand dar, wenn $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ ist. Trifft dies zu, so ist das Gleichgewicht labil oder stabil, je nachdem unter den gegebenen äusseren Bedingungen (§ 166) ein Zustand existirt, dem ein noch grösserer Werth der Entropie entspricht, oder nicht. Wann das Eine oder das Andere der Fall ist, soll später gezeigt werden.

§ 171. Zweite Lösung. Wenn wir zweitens setzen:

$$v_1 \gtrless v_2 = v_3,$$

so fallen die mit 2 und 3 bezeichneten Aggregatzustände zusammen und die Gleichungen (98) reduciren sich auf:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_2 \\ s_1 - s_2 &= \frac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{\vartheta} \end{aligned}\right\} \qquad (101)$$

oder statt der zweiten Gleichung:

$$\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p_1(v_1 - v_2). \qquad (102)$$

In diesem Falle befindet sich das System in zwei verschiedenen Aggregatzuständen nebeneinander, z. B. als Dampf und Flüssigkeit. Die beiden Gleichungen (101) enthalten drei Unbekannte: ϑ, v_1, v_2, sie können also dazu dienen, die Grössen v_1 und v_2, und in Folge dessen auch den Druck $p_1 = p_2$ und die spezifischen Energieen u_1 und u_2 als bestimmte Funktionen der Temperatur ϑ darzustellen. Durch die Temperatur ist also der innere Zustand zweier sich im Gleichgewicht berührender heterogener

Theile derselben Substanz vollständig bestimmt. Die Temperatur selber, sowie die Massen der beiden Theile des Systems ergeben sich aus den äusseren Bedingungen (§ 166), welche für diesen Fall lauten:

$$(103) \quad \begin{cases} M_1 + (M_2 + M_3) = M \\ M_1 v_1 + (M_2 + M_3) v_2 = V \\ M_1 u_1 + (M_2 + M_3) u_2 = U. \end{cases}$$

Diese drei Gleichungen dienen zur Berechnung der drei letzten Unbekannten, nämlich ϑ, M_1 und $(M_2 + M_3)$, wodurch dann der physikalische Zustand des Systems ganz bestimmt ist; denn bei den Massen M_2 und M_3 kommt es offenbar nur auf ihre Summe an. Natürlich hat das Resultat nur dann einen physikalischen Sinn, wenn sowohl M_1 als auch $(M_2 + M_3)$ positiv ausfällt.

§ 172. Die nähere Betrachtung der Gleichung (102) zeigt, dass sie nur dann befriedigt werden kann, wenn der Druck p, der ja für die beiden Grenzen des Integrals den nämlichen Werth $p_1 = p_2$ hat, zwischen den Grenzen Werthe annimmt, die theils kleiner, theils grösser als p_1 sind, und dass sich daher hier Zustände vorfinden müssen, welche nach § 169 labil sind, weil stellenweise p mit v zunimmt. Die Gleichung lässt sich sehr einfach geometrisch interpretiren, wenn man die schon dort erwähnte graphische Darstellung der Zustandsgleichung durch die Isotherme (Fig. 1, § 26) zu Hülfe nimmt. Denn da das Integral $\int_2^1 p\,dv$ den Flächenraum darstellt, der von der Isotherme, der Abscissenaxe und den durch die Punkte v_1 und v_2 der Isotherme begrenzten Ordinaten umschlossen wird, während andrerseits das Produkt $p_1 (v_1 - v_2)$ den Flächenraum des aus denselben Ordinaten und der Abscissenstrecke $v_1 - v_2$ gebildeten Rechtecks bezeichnet, so lehrt die Gleichung (102) Folgendes: In jeder Isotherme wird der Druck, bei welchem sich zwei Aggregatzustände der Substanz dauernd berühren können, durch diejenige zur Abscissenaxe parallele Gerade dargestellt, welche zu beiden Seiten der Isotherme gleiche Flächenräume abgrenzt. Eine derartige Gerade ist in der Fig. 1 durch ABC bezeichnet. Man kann also aus der für homogene, stabile und labile, Zustände aufgestellten Zustandsgleichung direkt das Gesetz der Abhängigkeit

des Drucks und der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes und der berührenden Flüssigkeit von der Temperatur ableiten.

Wenn wir z. B. die CLAUSIUS'sche Zustandsgleichung (12) als empirische Formulirung der Thatsachen zu Grunde legen, so folgen aus ihr für das spezifische Volumen v_1 des gesättigten Dampfes und v_2 der berührenden Flüssigkeit die beiden Bedingungen:

$$\frac{R\vartheta}{v_1 - a} - \frac{c}{\vartheta(v_1 + b)^2} = \frac{R\vartheta}{v_2 - a} - \frac{c}{\vartheta(v_2 + b)^2}$$

und aus (102)

$$R\vartheta \log \frac{v_1 - a}{v_2 - a} - \frac{c}{\vartheta}\left(\frac{1}{v_2 + b} - \frac{1}{v_1 + b}\right) = (v_1 - v_2)\left(\frac{R\vartheta}{v_1 - a} - \frac{c}{\vartheta(v_1 + b)^2}\right).$$

Hiedurch können v_1 und v_2, also auch $p_1 = p_2$, als Funktionen von ϑ, oder bequemer v_1, v_2, p_1 und ϑ als Funktionen einer einzigen passend gewählten unabhängigen Variabeln bestimmt werden.

Mit den CLAUSIUS'schen Zahlenwerthen der Constanten für Kohlensäure (§ 25) ergeben sich aus dieser Rechnung Resultate, die mit den ANDREWS'schen Beobachtungen befriedigend übereinstimmen; doch besitzt nach THIESEN die CLAUSIUS'sche Zustandsgleichung keine allgemeinere Bedeutung.

§ 173. Verfolgen wir den Inhalt der Gleichungen (101) noch nach anderen Richtungen hin. Wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$u - \vartheta s = f \tag{104}$$

[freie Energie der Masseneinheit, nach Gleichung (71)],

so schreiben sich die Gleichungen (101) einfacher:

$$p_1 = p_2 \tag{105}$$

$$f_2 - f_1 = p_1(v_1 - v_2). \tag{106}$$

Die Funktion f genügt folgenden einfachen Bedingungen: Nach (104) ist:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_v - \vartheta\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_v - s$$

und nach (79 a)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v = -s. \tag{107}$$

Ferner ist nach (104):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\vartheta - \vartheta\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\vartheta$$

und nach (80) und (81):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\vartheta = -p. \tag{108}$$

Die der Berührung zweier Aggregatzustände entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen gelten für jede der drei möglichen Combinationen je zweier Aggregatzustände, wir wollen jedoch, um die Ideen zu fixiren, zuerst beispielsweise diejenige Lösung dieser Gleichungen im Auge behalten, welche der Berührung von Dampf und Flüssigkeit entspricht. Wenn wir hiebei den Index 1 auf den Dampf, den Index 2 auf die Flüssigkeit beziehen, so bedeutet v_1 das spezifische Volumen des bei der Temperatur ϑ gesättigten Dampfes, $p_1 = p_2$ seinen Druck, v_2 das spezifische Volumen der berührenden Flüssigkeit. Diese Grössen sind also alle Funktionen der Temperatur allein, wie es der Erfahrung entspricht.

§ 174. Wir können zunächst durch Differentiation der Gleichgewichtsbedingungen nach ϑ zu neuen Sätzen gelangen, wobei wir, da alle Variabeln nur von ϑ abhängen, die entsprechenden totalen Differentialquotienten kurz mit $\frac{d v_1}{d \vartheta}, \frac{d v_2}{d \vartheta}, \frac{d p_1}{d \vartheta}$ u. s. w. bezeichnen wollen, während wir für die partiellen Differentialquotienten nach ϑ bei constantem v, und nach v bei constantem ϑ die bisherige Bezeichnung $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ u. s. w. beibehalten.

Dann ergeben die Gleichungen (105) und (106) nach ϑ differentiirt:

$$\frac{d p_1}{d \vartheta} = \frac{d p_2}{d \vartheta}$$

und:

$$\frac{d f_2}{d \vartheta} - \frac{d f_1}{d \vartheta} = (v_1 - v_2)\frac{d p_1}{d \vartheta} + p_1\left(\frac{d v_1}{d \vartheta} - \frac{d v_2}{d \vartheta}\right).$$

Nun ist aber nach (107) und (108):

$$\frac{d f_2}{d \vartheta} - \frac{d f_1}{d \vartheta} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial f_2}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{d v_2}{d \vartheta} - \left(\frac{\partial f_1}{\partial \vartheta}\right)_v - \left(\frac{\partial f_1}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{d v_1}{d \vartheta}$$

$$= - s_2 - p_2 \frac{d v_2}{d \vartheta} + s_1 + p_1 \frac{d v_1}{d \vartheta}.$$

Folglich durch Substitution:

$$s_1 - s_2 = (v_1 - v_2)\frac{d p_1}{d \vartheta},$$

oder endlich nach (101):

$$(u_1 - u_2) + p_1 (v_1 - v_2) = \vartheta (v_1 - v_2)\frac{d p_1}{d \vartheta}. \tag{109}$$

Der Ausdruck links bedeutet nach der Gleichung (17) des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie nichts anderes als die Ver-

dampfungswärme r der Flüssigkeit, d. h. diejenige Wärmemenge, welche der Masseneinheit Flüssigkeit von Aussen zuzuführen ist, damit sie bei constant gehaltener Temperatur unter dem constanten Druck des gesättigten Dampfes vollständig in Dampf übergeht. Denn die Veränderung der Energie ist hiebei $u_1 - u_2$, und die dabei von Aussen aufgewendete äussere Arbeit A, welche hier negativ ist, beträgt:

$$A = -p_1 (v_1 - v_2).$$

Es ist also:

$$r = u_1 - u_2 + p_1 (v_1 - v_2) \tag{110}$$

und daher:

$$r = \vartheta (v_1 - v_2) \frac{d p_1}{d \vartheta}. \tag{111}$$

Diese schon von CLAPEYRON aus der CARNOT'schen Theorie (§ 52) abgeleitete, zuerst von CLAUSIUS streng begründete Gleichung gestattet die Berechnung der Verdampfungswärme für eine beliebige Temperatur aus den Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, sowie der Abhängigkeit der Spannung des gesättigten Dampfes von der Temperatur. Sie ist in sehr vielen Fällen durch die Erfahrung bestätigt worden.

§ 175. Als Beispiel berechnen wir die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° C., also beim Druck einer Atmosphäre. Hiefür ist:

$$\vartheta = 273 + 100 = 373,$$

$$v_1 = 1658 \text{ nach WÜLLNER}$$

(Volumen eines gr gesättigten Wasserdampfes bei 100° C. in ccm),

$$v_2 = 1$$

(Volumen eines gr Wasser bei 100° C. in ccm),

$\frac{d p_1}{d \vartheta}$ ergibt sich daraus, dass REGNAULT für gesättigten Wasserdampf von 100° C. eine Spannungszunahme von $27{,}2^{\text{mm}}$ Quecksilber für 1° Temperaturerhöhung fand. Die Reduktion auf absolute Druckeinheiten liefert nach § 7:

$$\frac{d p_1}{d \vartheta} = \frac{27{,}2}{760} \cdot 1\,013\,650$$

und somit die gesuchte Verdampfungswärme in Calorieen, durch Division mit dem mechanischen Wärmeäquivalent:

$$r = \frac{373 \cdot 1657 \cdot 27{,}2 \cdot 1\,013\,650}{760 \cdot 419 \cdot 10^5} = 535.$$

Regnault fand durch direkte Messung für die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° C. 536 cal.

§ 176. Wie man aus (110) sieht, entspricht ein Theil der Verdampfungswärme r der Zunahme der Energie, ein anderer Theil der äusseren Arbeit. Um zu beurtheilen, in welcher Beziehung diese beiden Theile stehen, bildet man am bequemsten das Verhältniss der äusseren Arbeit zur ganzen Verdampfungswärme:

$$\frac{p_1(v_1 - v_2)}{r} = \frac{p_1}{\vartheta \cdot \frac{dp_1}{d\vartheta}}.$$

Für den soeben behandelten Fall ist

$$p_1 = 760^{\text{mm}},$$

$$\vartheta = 373,$$

$$\frac{dp_1}{d\vartheta} = 27{,}2^{\text{mm}},$$

und man erhält daher für dies Verhältniss:

$$\frac{760}{373 \cdot 27{,}2} = 0{,}075,$$

woraus zu entnehmen ist, dass die äussere Arbeit in dem Betrag der Verdampfungswärme hier nur eine geringe Rolle spielt.

§ 177. Die Gleichung (111) gestattet auch wieder eine Berechnung der absoluten Temperatur ϑ, sobald die Verdampfungswärme, sowie der Druck und die Dichte des gesättigten Dampfes und der berührenden Flüssigkeit als Funktion irgend einer beliebigen conventionellen Temperaturskala t (§ 160) durch Messung bestimmt sind. Es ist nämlich:

$$r = \vartheta(v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{dt}{d\vartheta}$$

und daraus:

$$\log \vartheta = \int \frac{v_1 - v_2}{r} \cdot \frac{dp_1}{dt} \cdot dt,$$

woraus ϑ in derselben Weise als Funktion von t zu berechnen ist, wie dies schon früher ausgeführt wurde. Ueberhaupt ist ersichtlich, dass eine jede aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitete Gleichung zwischen messbaren Grössen dazu benutzt werden kann, eine Bestimmung der absoluten Temperatur vorzunehmen, und es handelt sich nur um die praktische Frage der Genauig-

keit der Messungen in dem zu untersuchenden Temperaturintervall, um darüber zu entscheiden, welche Methode den Vorzug verdient.

§ 178. Eine einfache Annäherungsformel, die in manchen Fällen gute, in andern dagegen nur mässig brauchbare Resultate ergibt, erhält man, wenn in der Gleichung (111) das spezifische Volumen der Flüssigkeit v_2 gegen das des Dampfes v_1 vernachlässigt, und wenn ausserdem für letzteres die Zustandsgleichung eines idealen Gases als gültig vorausgesetzt wird. Dann ist nach Gleichung (14)

$$v_1 = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{p_1},$$

wobei R die absolute Gasconstante, m das Molekulargewicht des Dampfes bezeichnet, und die Formel (111) geht über in:

$$r = \frac{R}{m}\frac{\vartheta^2}{p_1}\frac{d p_1}{d\vartheta}. \tag{112}$$

Für Wasser bei 100° C. wäre z. B.

$$R = 1{,}971 \quad \text{in Calorieen nach Gleichung (34),}$$
$$m = H_2O = 18\,,$$
$$\vartheta = 373\,,$$
$$p_1 = 760^{\text{mm}}\,,$$
$$\frac{d p_1}{d\vartheta} = 27{,}2^{\text{mm}}\,,$$

und daraus die Verdampfungswärme in Calorieen:

$$r = \frac{1{,}971 \cdot 373^2 \cdot 27{,}2}{18 \cdot 760} = 545\,,$$

also etwas zu gross (§ 175). Die Ursache dieser Abweichung liegt darin, dass das Volumen des bei 100° C. gesättigten Wasserdampfes in Wirklichkeit kleiner ist als das aus der Zustandsgleichung eines idealen Gases vom Molekulargewicht 18 für diese Temperatur und Atmosphärendruck berechnete Volumen. Eben deshalb kann eine genaue Messung der Verdampfungswärme auch dazu dienen, um aus dem zweiten Hauptsatz einen Schluss zu ziehen auf die Abweichung der Dichte eines Dampfes von dem idealen Werth.

Eine in denselben Grenzen gültige Annäherungsformel von anderer Bedeutung ergibt sich, wenn man weiter in der Gleichung

(109) für die spezifische Energie des Dampfes nach (35) den für ideale Gase gültigen Werth $u_1 = c_v \vartheta + \text{const.}$, ferner für die spezifische Energie der Flüssigkeit unter Constantsetzung der spezifischen Wärme c_2 und Vernachlässigung der äusseren Arbeit $u_2 = c_2 \vartheta + \text{const.}$ setzt. Dann folgt aus (109):

$$(c_v - c_2)\vartheta + \text{const.} + \frac{R\vartheta}{m} = \frac{R}{m}\frac{\vartheta^2}{p_1}\frac{dp_1}{d\vartheta}.$$

Multiplicirt man beiderseits mit $\frac{d\vartheta}{\vartheta^2}$, so lässt sich diese Gleichung Glied für Glied integriren, und man erhält schliesslich, unter Berücksichtigung von (33)

$$p_1 = a\,e^{-\frac{b}{\vartheta}}\,\vartheta^{\frac{m}{R}(c_p - c_2)}.$$

Hier bedeuten a und b positive Constante, c_p und c_2 die spezifischen Wärmen von Dampf und Flüssigkeit bei constantem Druck. Dies gibt ein Gesetz für die Abhängigkeit der Spannkraft des gesättigten Dampfes von der Temperatur, welches um so angenäherter gilt, je tiefer die Temperatur unter der kritischen Temperatur des Dampfes liegt.

Für Quecksilberdampf z. B. ist nach einer Berechnung von H. Hertz, wenn p_1 in Millimetern Quecksilber ausgedrückt wird:

$$a = 3{,}915 \cdot 10^{10}, \quad b = 7695, \quad \frac{m}{R}(c_p - c_2) = -0{,}847.$$

§ 179. In gleicher Weise wie für den Verdampfungsprozess lässt sich die Gleichung (111) auch auf den Schmelz- oder auch auf den Sublimationsprozess anwenden. Im ersten Fall bedeutet r die Schmelzwärme der Substanz, falls der Index 1 dem flüssigen, der Index 2 dem festen Zustand entspricht, ferner p_1 den Schmelzdruck, d. h. den Druck, bei welchem feste und flüssige Substanz sich im Gleichgewicht berühren können. Der Schmelzdruck hängt hienach, ebenso wie der Verdampfungsdruck, von der Temperatur ab, oder in umgekehrter Fassung: Durch Veränderung des Druckes wird die Schmelztemperatur geändert:

$$\frac{d\vartheta}{dp_1} = \frac{\vartheta(v_1 - v_2)}{r} \tag{113}$$

Für Eis bei 0° C., also unter Atmosphärendruck, ergibt sich z. B.

$r = 80 \cdot 419 \cdot 10^5$ (Schmelzwärme von 1 gr Eis in absoluten C.G.S.-Einheiten),

$\vartheta = 273$,

$v_1 = 1{,}0$ (Volumen von 1 gr Wasser bei 0° C. in ccm),

$v_2 = 1{,}09$ (Volumen von 1 gr Eis bei 0° C. in ccm).

Um $\frac{d\vartheta}{dp_1}$ in Atmosphären zu erhalten, hat man den Ausdruck noch mit 1013650 (§ 7) zu multipliciren und erhält so aus (113):

$$\frac{d\vartheta}{dp_1} = -\frac{273 \cdot 0{,}09 \cdot 1\,013\,650}{80 \cdot 419 \cdot 10^5} = -0{,}0074. \qquad (114)$$

Durch Erhöhung des äusseren Druckes um 1 Atmosphäre wird also die Schmelztemperatur des Eises um 0,0074° C. erniedrigt, oder: um den Schmelzpunkt des Eises um 1° C. zu erniedrigen, bedürfte es einer Druckerhöhung von ca. 130 Atmosphären, was zuerst durch Messungen von W. THOMSON (Lord KELVIN) bestätigt worden ist. Für Substanzen, welche sich, entgegengesetzt dem Eis, beim Schmelzen ausdehnen, wird nach der Gleichung (113) umgekehrt die Schmelztemperatur mit wachsendem Druck erhöht. Auch dies ist durch Messungen qualitativ und quantitativ bestätigt worden.

§ 180. Die Gleichungen (101) gestatten, noch andere wichtige Eigenschaften, die eine Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen besitzt, in Beziehung miteinander zu bringen. Wir fassen sie mit (110) in folgender Form zusammen:

$$\frac{r}{\vartheta} = s_1 - s_2$$

und differentiiren nach ϑ. Dann ergibt sich:

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta^2} = \left(\frac{\partial s_1}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial s_1}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{dv_1}{d\vartheta} - \left(\frac{\partial s_2}{\partial \vartheta}\right)_v - \left(\frac{\partial s_2}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{dv_2}{d\vartheta}$$

oder nach (81):

$$= \frac{(c_v)_1}{\vartheta} + \left(\frac{\partial p_1}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{dv_1}{d\vartheta} - \frac{(c_v)_2}{\vartheta} - \left(\frac{\partial p_2}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{dv_2}{d\vartheta}.$$

Nun führen wir statt der spezifischen Wärme bei constantem Volumen: c_v die bei constantem Druck: c_p für jeden Aggregatzustand ein. Dann ist nach Gleichung (82), wenn man noch Alles mit ϑ multiplicirt:

$$\frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta} = (c_p)_1 - \vartheta\left(\frac{\partial p_1}{\partial \vartheta}\right)_v \left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p + \vartheta\left(\frac{\partial p_1}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{dv_1}{d\vartheta}$$
$$- (c_p)_2 + \vartheta\left(\frac{\partial p_2}{\partial \vartheta}\right)_v \left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p - \vartheta\left(\frac{\partial p_2}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{dv_2}{d\vartheta}$$

oder, da nach (6) für jeden der beiden Aggregatzustände:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$$

$$\frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta} = (c_p)_1 - \vartheta\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p \cdot \left\{\left(\frac{\partial p_1}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial p_1}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{dv_1}{d\vartheta}\right\}$$
$$- (c_p)_2 + \vartheta\left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p \cdot \left\{\left(\frac{\partial p_2}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial p_2}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{dv_2}{d\vartheta}\right\}.$$

Die in den Klammern $\{\}$ befindlichen Ausdrücke sind aber nichts anderes als:

$$\frac{dp_1}{d\vartheta} = \frac{dp_2}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta(v_1 - v_2)}.$$

Folglich erhält man schliesslich:

$$(115) \qquad (c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta} + \frac{r}{v_1 - v_2}\left\{\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p\right\}.$$

Diese streng gültige Gleichung gestattet abermals eine Prüfung des zweiten Hauptsatzes, da sie lauter Grössen enthält, die unabhängig von einander gemessen werden können.

§ 181. Nehmen wir als Beispiel wieder gesättigten Wasserdampf bei 100° C., also unter Atmosphärendruck, und berechnen hiefür die spezifische Wärme des Dampfes bei constantem Druck: $(c_p)_1$, dann ist:

$(c_p)_2 = 1{,}03$ (spezifische Wärme des flüssigen Wassers bei 100°),

$r = 536$,

$\vartheta = 373$,

$\frac{dr}{d\vartheta} = -0{,}708$ (Abnahme der Verdampfungswärme mit der Temperatur, nach Messungen von Regnault).

Um v_1 und $\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p$ zu bestimmen, benutzen wir eine Messung von Hirn, nach welcher 1 gr Wasserdampf unter Atmosphärendruck bei 100° das Volumen 1650,4 ccm, bei 118,5° das Volumen 1740 ccm einnimmt. Daraus ergibt sich:

$$v_1 = 1650{,}4,$$
$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{1740 - 1650{,}4}{18{,}5} = 4{,}843.$$

Endlich ist

$$v_2 = 1{,}0\,,$$

$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p = 0{,}001\,.$$

Diese Zahlen liefern nach (115) das Ergebniss:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -\,0{,}56\,,$$

oder:

$$(c_p)_1 = (c_p)_2 - 0{,}56 = 1{,}03 - 0{,}56 = 0{,}47\,.$$

Regnault fand durch direkte Messung die mittlere spezifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Atmosphärendruck für etwas höhere Temperaturen als 100° zu 0,48.

§ 182. Die Beziehung (115) vereinfacht sich bedeutend, wird aber ungenau, wenn man wieder das Volumen v_2 des flüssigen Wassers gegen das v_1 des Dampfes vernachlässigt und für letzteres die Zustandsgleichung eines idealen Gases benutzt. Denn dann wird:

$$v_1 = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{p_1}$$

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{R}{m\,p_1}$$

und die Gleichung (115) lautet einfach:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{d\,r}{d\,\vartheta}$$

in unserem Beispiel:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -\,0{,}71$$

$$(c_p)_1 = 1{,}03 - 0{,}71 = 0{,}32\,,$$

also erheblich zu klein.

§ 183. Wenden wir nun die Beziehung (115) auch auf schmelzendes Eis bei 0° und Atmosphärendruck an, indem wir den Index 1 auf den flüssigen, den Index 2 auf den festen Aggregatzustand beziehen. Die Abhängigkeit der Schmelzwärme r des Eises von der Schmelztemperatur ϑ ist wohl noch nicht direkt gemessen worden, sie lässt sich aber aus (115) berechnen, da diese Gleichung ergibt:

$$\frac{d\,r}{d\,\vartheta} = (c_p)_1 - (c_p)_2 + \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v_1 - v_2}\left\{\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p\right\}.$$

Dabei ist:

$(c_p)_1 = 1$ (Spezifische Wärme des Wassers bei 0°),

$(c_p)_2 = 0{,}505$ (Spezifische Wärme von Eis bei 0°),

$r = 80$,

$\vartheta = 273$,

$v_1 = 1$,

$v_2 = 1{,}09$,

$\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\right)_p = -0{,}00006$ (Ausdehnungscoeffizient des Wassers bei 0°),

$\left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p = 0{,}00011$ (Ausdehnungscoeffizient von Eis bei 0°).

Folglich nach der obigen Gleichung:

$$\frac{d\,r}{d\,\vartheta} = 0{,}64\,,$$

d. h. wenn der Schmelzpunkt des Eises durch entsprechende Vermehrung des äusseren Druckes um 1° erniedrigt wird, nimmt auch die Schmelzwärme um 0,64 cal. ab.

§ 184. Es ist schon früher wiederholt darauf hingewiesen worden, dass man ausser der spezifischen Wärme bei constantem Druck und der bei constantem Volumen noch beliebige andere spezifische Wärmen definiren kann, je nachdem man die äusseren Umstände, unter denen die Erwärmung stattfindet, verschieden regulirt. In jedem Falle gilt die Gleichung (23) des ersten Hauptsatzes:

$$c = \frac{d\,u}{d\,\vartheta} + p\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\,.$$

Bei den gesättigten Dämpfen ist nun auch diejenige Art der Erwärmung von Interesse, bei welcher der Dampf immer gerade im Zustand der Sättigung erhalten wird. Bezeichnen wir die diesem Vorgang entsprechende spezifische Wärme des Dampfes mit h_1 — Clausius nannte sie die spezifische Wärme „des gesättigten Dampfes“ — so ergibt sich in unserer Bezeichnung:

$$h_1 = \frac{d\,u_1}{d\,\vartheta} + p_1\frac{d\,v_1}{d\,\vartheta}\,. \tag{116}$$

Ueber den Werth von h_1 lässt sich von vorneherein nichts aussagen, ja selbst das Vorzeichen dieser Grösse muss vorläufig

dahingestellt bleiben. Denn wenn der Dampf während der Erwärmung um 1^0 gerade gesättigt bleiben soll, muss er offenbar gleichzeitig comprimirt werden, weil das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes mit steigender Temperatur abnimmt. Nun wird aber durch die Compression Wärme erzeugt, und es fragt sich, ob diese Wärme nicht so beträchtlich ist, dass sogar eine Ableitung von Wärme nach Aussen erforderlich wird, um den Dampf nicht zu überhitzen. Daher sind hier von vorneherein zwei Fälle denkbar: 1. Die Compressionswärme ist verhältnissmässig beträchtlich. Dann ist bei der Compression des gesättigten Dampfes Ableitung von Wärme nach Aussen erforderlich, um bei der erhöhten Temperatur den Sättigungszustand aufrecht zu erhalten, d. h. h_1 ist negativ. 2. Die Compressionswärme ist zu gering, um ohne Zuleitung äusserer Wärme den comprimirten Dampf vor Uebersättigung zu bewahren; dann muss h_1 positiv ausfallen. Dazwischen liegt der Grenzfall $h_1 = 0$, wo die Compressionswärme gerade hinreicht, um den comprimirten Dampf im Zustand der Sättigung zu erhalten, wo also die Sättigungscurve zusammenfällt mit der Curve der adiabatischen Compression. Dieser Grenzfall wurde noch von WATT als für Wasserdampf gültig angenommen.

Es ist nun leicht, h_1 aus den obigen Formeln zu berechnen. Bilden wir zunächst die entsprechende spezifische Wärme für die berührende Flüssigkeit:

$$h_2 = \frac{d u_2}{d \vartheta} + p_2 \frac{d v_2}{d \vartheta}. \qquad (117)$$

Diese spezifische Wärme entspricht einer Erwärmung der Flüssigkeit, die immer gerade unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes gehalten wird. Da nun der äussere Druck, wenn er nicht nach vielen Atmosphären misst, auf den Zustand einer Flüssigkeit keinen wesentlichen Einfluss hat, so fällt der Werth von h_2 so gut wie ganz mit dem Werth der spezifischen Wärme der Flüssigkeit bei constantem Druck zusammen, d. h.

$$h_2 = (c_p)_2. \qquad (118)$$

Nun ergeben die Gleichungen (116) und (117) von einander subtrahirt:

$$h_1 - h_2 = \frac{d(u_1 - u_2)}{d \vartheta} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{d \vartheta}.$$

Aber nach (110) ist durch Differentiation nach ϑ:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{d(u_1 - u_2)}{d\vartheta} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{d\vartheta} + (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{d\vartheta}.$$

Folglich:

$$h_1 - h_2 = \frac{dr}{d\vartheta} - (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{d\vartheta}$$

oder nach (118) und (111):

$$h_1 = (c_p)_2 + \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}.$$

Für gesättigten Wasserdampf bei 100^0 haben wir nun, wie oben:

$$(c_p)_2 = 1{,}03,$$

$$\frac{dr}{d\vartheta} = -\,0{,}71,$$

$$r = 536,$$

$$\vartheta = 373.$$

Folglich:

$$h_1 = 1{,}03 - 0{,}71 - \frac{536}{373} = -\,1{,}12.$$

Wasserdampf bei 100^0 C. repräsentirt also den oben unter 1. beschriebenen Fall, d. h. gesättigter Wasserdampf bei 100^0, adiabatisch comprimirt, wird überhitzt; oder umgekehrt: gesättigter Wasserdampf bei 100^0, adiabatisch ausgedehnt, wird übersättigt, indem der Einfluss der Compressions-, bez. Dilatationswärme über den Einfluss der Dichtigkeitszunahme, bez. Abnahme weit überwiegt. Andere Dämpfe zeigen das entgegengesetzte Verhalten.

§ 185. Es kann der Fall eintreten, dass für einen bestimmten Werth von ϑ die Werthe der Grössen v_1 und v_2, wie sie sich aus den Gleichungen (101) in ganz bestimmter Weise ergeben, einander gleich werden; dann sind die beiden Aggregatzustände, die miteinander in Berührung sind, überhaupt identisch. Ein solcher Werth von ϑ heisst eine kritische Temperatur der betreffenden Substanz. Vom rein mathematischen Standpunkt aus muss man von vorneherein annehmen, dass jede Substanz für jede der drei Combinationen zweier Aggregatzustände eine solche kritische Temperatur besitzt, die allerdings nicht immer reell sein wird. Durch die kritische Temperatur ϑ und das kritische Volumen $v_1 = v_2$ ist dann auch der ganze kritische

Zustand bestimmt. Seine Berechnung erfolgt aus den Gleichungen (101), wenn man darin noch die Bedingung einführt, dass die Differenz $v_1 - v_2$ verschwindet. Nehmen wir also $v_1 - v_2$ sehr klein an, so wird für ein beliebiges Volumen v, welches zwischen den Werthen v_1 und v_2 liegt, nach dem TAYLOR'schen Satze:

$$p = p_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 (v - v_2)^2 \qquad (119)$$

also geht die erste Gleichung (101) über in:

$$p_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v_1 - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 (v_1 - v_2)^2 = p_2$$

und die Gleichung (102) liefert, durch Ausführung der Integration von (119) nach v:

$$p_2 (v_1 - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v_1 - v_2)^2 + \frac{1}{2\cdot 3}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 (v_1 - v_2)^3 = p_2 (v_1 - v_2).$$

Die letzten beiden Gleichungen ergeben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 = 0$$

als Bedingung des kritischen Zustandes. Diese Bedingung stimmt überein mit der schon im § 30 für den kritischen Zustand eines Dampfes abgeleiteten Beziehung, und wird durch die dort gegebene Zeichnung der Isotherme geometrisch illustrirt. Im kritischen Zustand ist die Compressibilität unendlich gross, der Ausdehnungscoeffizient bei constantem Druck unendlich gross, die spezifische Wärme bei constantem Druck unendlich gross, die Verdampfungswärme Null.

Bei anderen Temperaturen als der kritischen sind die Werthe von v_1 und v_2 verschieden, und zwar auf der einen Seite reell, auf der anderen complex; im letzteren Fall verliert die hier betrachtete Lösung des Gleichgewichtsproblems ihren Sinn. Dafür, dass es nicht nur beim Verdampfungsprozess, sondern für manche Substanzen auch beim Schmelzprozess eine reelle kritische Temperatur gibt, bei welcher also der feste und der flüssige Aggregatzustand identisch werden, lassen sich mehrfach Gründe anführen. Vgl. oben § 31 und unten § 191.

§ 186. Dritte Lösung. Setzen wir drittens in den für das innere Gleichgewicht gültigen Bedingungen (98):

$$v_1 \gtreqless v_2 \gtreqless v_3,$$

so haben wir ohne Vereinfachung:

$$
(120)\quad \begin{cases} p_1 = p_2 = p_3 \\ s_1 - s_2 = \dfrac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{\vartheta} \\ s_2 - s_3 = \dfrac{u_2 - u_3 + p_1(v_2 - v_3)}{\vartheta}. \end{cases}
$$

Dieser Fall bezeichnet einen Zustand, bei welchem sich im System alle drei Aggregatzustände nebeneinander vorfinden. Die vier Gleichungen (120) enthalten vier Unbekannte, nämlich ϑ, v_1, v_2, v_3, so dass ihnen ganz bestimmte Werthe dieser vier Grössen entsprechen. Alle drei Aggregatzustände können also nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und ganz bestimmten Dichtigkeiten, und daher auch nur bei einem ganz bestimmten Druck nebeneinander im Gleichgewicht existiren. Wir wollen diese Temperatur die „Fundamentaltemperatur" und den entsprechenden Druck den Fundamentaldruck der Substanz nennen. Die Fundamentaltemperatur ist nach den Gleichungen (120) durch die Bedingung charakterisirt, dass für sie der Druck des über der Flüssigkeit gesättigten Dampfes gleich ist dem Schmelzdruck. Dann folgt mit Nothwendigkeit durch Addition der beiden letzten Gleichungen, dass jener Druck auch gleich dem Sublimationsdruck ist, bei welchem die feste Substanz mit der gasförmigen in Berührung ist.

Sind die Fundamentalwerthe gefunden, so berechnen sich aus den äusseren Bedingungen im § 166

$$
(121)\quad \begin{cases} M_1 + M_2 + M_3 = M \\ M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 = V \\ M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 = U \end{cases}
$$

die Massen M_1, M_2, M_3 der in den verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Theile des Systems in eindeutiger Weise. Doch hat diese Lösung nur dann einen physikalischen Sinn, wenn die Werthe von M_1, M_2, M_3 sämmtlich positiv ausfallen.

§ 187. Bestimmen wir z. B. den Fundamentalzustand des Wassers. Da für 0^0 C. der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes $4{,}62^{\text{mm}}$, der Schmelzdruck des Eises aber 760^{mm} beträgt, so ist 0^0 nicht die Fundamentaltemperatur des Wassers. Nun nimmt aber der Schmelzdruck des Eises mit

steigender Temperatur ab, während der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes wächst; folglich wird für eine etwas höhere Temperatur als 0° ein Zusammenfallen jener beiden Drucke eintreten. Nach der Gleichung (114) steigt die Schmelztemperatur des Eises bei Erniedrigung des Druckes von 760 mm bis 4,62 mm um nahezu 0,0074°. Die Temperatur 0,0074° C. ist also sehr angenähert die Fundamentaltemperatur des Wassers, da für sie der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes nahe zusammenfällt mit dem Schmelzdruck des Eises, und in Folge dessen auch mit dem Druck des über Eis gesättigten Dampfes. Daraus ergeben sich dann auch die Werthe für das spezifische Volumen von Wasser im gasförmigen, flüssigen und festen Fundamentalzustand:

$$v_1 = 205\,000\,, \quad v_2 = 1\,, \; v_3 = 1{,}09\,.$$

Für andere Temperaturen als die Fundamentaltemperatur fallen Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationsdruck alle verschieden aus.

§ 188. Ueberblicken wir nun noch einmal die inneren Gleichgewichtsbedingungen (101) für die drei Combinationen je zweier sich berührender Aggregatzustände einer gegebenen Substanz im Zusammenhang. Für jede dieser Combinationen ist sowohl der Druck p als auch die spezifischen Volumina der beiden sich berührenden Theile allein von der Temperatur abhängig und durch (101) bestimmt. Hiebei ist aber wohl zu unterscheiden, ob sich z. B. gesättigter Dampf in Berührung mit flüssiger oder mit fester Substanz befindet, da für diese beiden Fälle die Funktionen, welche Druck und spezifisches Volumen des gesättigten Dampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, ganz verschieden ausfallen. Der Zustand des gesättigten Dampfes ist erst dann bestimmt, wenn ausser der Temperatur auch noch angegeben ist, mit welchem Aggregatzustand der Dampf sich in Berührung befindet, und das nämliche gilt für die beiden anderen Aggregatzustände. Wenn wir daher von jetzt an die Ziffern 1, 2, 3 der Reihe nach auf den gasförmigen, flüssigen, festen Zustand beziehen, so müssen wir zur Bezeichnung eines im Zustand der Sättigung befindlichen Körpertheils zwei Indices verwenden, von denen der erste den Aggregatzustand des betrachteten Körpertheils selbst, der zweite

denjenigen Aggregatzustand angibt, mit welchem der Körpertheil in Berührung gedacht ist. So erhalten wir zur Bezeichnung des spezifischen Volumens des gesättigten Dampfes die beiden Ausdrücke v_{12} und v_{13}, von denen der erste den Dampf in Berührung mit flüssiger, der zweite den Dampf in Berührung mit fester Substanz darstellt. Analog ergeben sich die Bezeichnungen v_{23} und v_{21}, v_{31} und v_{32} für die spezifischen Volumina flüssiger und fester Substanz im Zustand der Sättigung; jede von diesen sechs Grössen ist eine bestimmte Funktion der Temperatur allein. Die entsprechenden Drucke sind:

Verdampfungsdruck:	Schmelzdruck:	Sublimationsdruck:
$p_{12} = p_{21}$	$p_{23} = p_{32}$	$p_{31} = p_{13}$

ebenfalls Funktionen der Temperatur allein. Nur für die Fundamentaltemperatur werden zwei dieser Drucke einander gleich, und dann auch gleich dem dritten.

Stellt man also die Abhängigkeit der drei Drucke von der Temperatur durch drei Curven dar, indem man etwa die Temperatur als Abscisse und die Drucke als Ordinaten aufträgt, so schneiden sich die drei Curven in einem einzigen Punkt, dem Fundamentalpunkt, auch dreifacher Punkt genannt. Es ist auch leicht zu berechnen, unter welchem Winkel sich die Curven in dem Fundamentalpunkt schneiden. Denn die Neigung der Curven gegen die Abscissenaxe wird gegeben durch die Differentialquotienten:

$$\frac{d p_{12}}{d \vartheta}, \qquad \frac{d p_{23}}{d \vartheta}, \qquad \frac{d p_{31}}{d \vartheta}.$$

Nun ist nach Gleichung (111) in entsprechender Bezeichnung:

$$\frac{d p_{12}}{d \vartheta} = \frac{r_{12}}{\vartheta (v_1 - v_2)}.$$

Ebenso

$$\frac{d p_{23}}{d \vartheta} = \frac{r_{23}}{\vartheta (v_2 - v_3)}$$

und

$$\frac{d p_{31}}{d \vartheta} = \frac{r_{31}}{\vartheta (v_3 - v_1)}.$$

Dabei beziehen sich die v auf den Fundamentalzustand und sind daher nur mit einem einzigen Index versehen. Hieraus ergibt sich nun die Richtung des Verlaufs jeder Curve im Fundamentalpunkt, sobald man die Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationswärme kennt.

Vergleichen wir z. B. die Curve des Verdampfungsdrucks p_{12} mit der Curve des Sublimationsdrucks p_{13} für Wasser in der Nähe des Fundamentalpunkts 0,0074° C. Hiefür ist im absoluten Maasssystem, durch Multiplication des in Calorieen ausgedrückten Werthes mit dem mechanischen Wärmeäquivalent:

$$r_{12} = 604 \cdot 419 \cdot 10^5$$

(Verdampfungswärme des Wassers bei 0,0074°),

$$r_{13} = -r_{31} = (80 + 604) \cdot 419 \cdot 10^5$$

(Sublimationswärme des Eises bei 0,0074° C.),

$$v_1 = 205\,000, \qquad v_2 = 1, \qquad v_3 = 1{,}09, \qquad (\S\ 187)$$

$$\vartheta = 273.$$

Also in Millimetern Quecksilber, durch Multiplication des absoluten Werthes mit $\frac{760}{1\,013\,650}$:

$$\frac{d p_{12}}{d \vartheta} = \frac{604 \cdot 419 \cdot 10^5 \cdot 760}{273 \cdot 205\,000 \cdot 1\,013\,650} = 0{,}339,$$

$$\frac{d p_{31}}{d \vartheta} = \frac{d p_{13}}{d \vartheta} = \frac{684 \cdot 419 \cdot 10^5 \cdot 760}{273 \cdot 205\,000 \cdot 1\,013\,650} = 0{,}384.$$

Die Curve des Sublimationsdrucks p_{13} verläuft also im Fundamentalpunkt steiler als die Curve des Verdampfungsdrucks p_{12}, oder: für Temperaturen oberhalb der Fundamentaltemperatur ist $p_{13} > p_{12}$, für Temperaturen unterhalb derselben ist $p_{13} < p_{12}$. Die Differenz beträgt:

$$\frac{d p_{13}}{d \vartheta} - \frac{d p_{12}}{d \vartheta} = \frac{d(p_{13} - p_{12})}{d \vartheta} = 0{,}045.$$

Misst man also die Spannung des gesättigten Wasserdampfes oberhalb des Fundamentalpunkts über Wasser, unterhalb desselben über Eis, so erleidet die Spannungscurve im Fundamentalpunkt einen Knick, dessen Grösse durch den Sprung des Differentialquotienten, d. h. durch die obige Differenz angegeben wird. Bei -1^0 ($d\vartheta = -1$) ist demnach angenähert:

$$p_{13} - p_{12} = -0{,}045,$$

d. h. bei -1^0 C. ist der Druck des gesättigten Wasserdampfes über Eis um 0,045 ^{mm} kleiner als der über Wasser, was auch experimentell bestätigt worden ist. Dagegen lässt sich die Existenz eines scharfen Knicks in dem angegebenen Betrage nur aus der Theorie erschliessen.

§ 189. Wir haben unsere bisherigen Untersuchungen nur auf die Betrachtung der einzelnen verschiedenartigen Lösungen derjenigen Gleichungen erstreckt, welche die inneren Gleichgewichtsbedingungen des Systems aussprechen, und daraus die wichtigsten Eigenschaften des betreffenden Gleichgewichtszustandes abgeleitet. Nunmehr kommen wir zu der weiteren Frage, welche unter den verschiedenen möglichen Lösungen der Aufgabe in jedem gegebenen Falle den Vorzug besitzt, d. h. den stabilsten Gleichgewichtszustand darstellt. Zur Beantwortung dieser Frage nehmen wir die ursprünglich in § 165 gegebene Fassung des Problems wieder auf, welche kurz folgendermassen lautet. Gegeben ist die Gesammtmasse M, das Gesammtvolumen V, die Gesammtenergie U des Systems. Statt V und U wird es öfter bequemer sein, die Werthe $\frac{V}{M} = v$ (mittleres spezifisches Volumen des Systems) und $\frac{U}{M} = u$ (mittlere spezifische Energie des Systems) zu benutzen. Gesucht ist der stabilste Gleichgewichtszustand, d. h. der Zustand des absoluten Maximums der Gesammtentropie S.

Wir fanden oben, dass im Allgemeinen die Gleichgewichtsbedingungen drei verschiedene Arten von Lösungen zulassen, je nachdem das System sich in 1, 2 oder 3 Aggregatzustände spaltet. Bei der Frage, welche von diesen drei Lösungen in jedem gegebenen Falle den Vorzug hat, ist zunächst zu berücksichtigen, dass die zweite und die dritte Lösung nur dann einen physikalischen Sinn haben, wenn die aus den Gleichungen (103) und (121) sich ergebenden Werthe der Massen positiv ausfallen. Dies führt zu einer Einschränkung des Gültigkeitsbereichs dieser beiden Lösungen. Zuerst wollen wir diesen Gültigkeitsbereich feststellen, und werden dann den Nachweis führen, dass innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches die dritte Lösung stets den Vorzug hat vor den beiden ersten, und die zweite den Vorzug hat vor der ersten.

Zur Erleichterung der Uebersicht möge die geometrische Anschauung zu Hülfe genommen werden. Zu diesem Zweck denken wir uns die von vorneherein gegebenen Werthe $v = \frac{V}{M}$ und $u = \frac{U}{M}$ (der Werth von M ist hier nebensächlich) dadurch

graphisch dargestellt, dass wir diese Grössen als die rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes in einer Ebene (der Zeichnungsebene in Fig. 4) ansehen, so dass jedem Punkt der Ebene ein bestimmtes Werthenpaar dieser beiden Grössen ent-

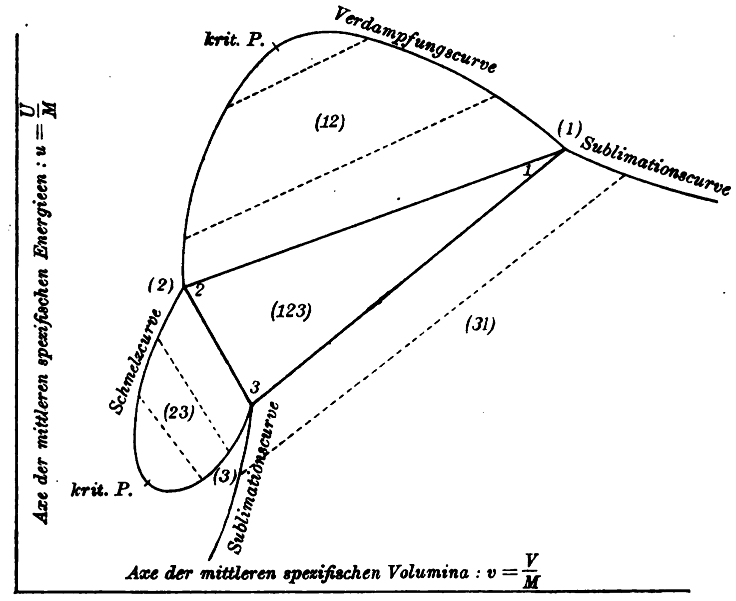


Fig. 4.

spricht. Unsere Aufgabe ist dann die, für jeden beliebig gegebenen Punkt dieser Ebene die Entscheidung zu treffen, welcher Art das stabile Gleichgewicht ist, welches bei den entsprechenden Werthen von v und u zu Stande kommt.

§ 190. Betrachten wir nun den Gültigkeitsbereich der dritten Lösung. Die sich aus den Gleichungen (121) ergebenden Werthe der Massen M_1, M_2, M_3 sind:

$$M_1 : M_2 : M_3 : M = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_2 & v_3 \\ u & u_2 & u_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_3 & v_1 \\ u & u_3 & u_1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_1 & v_2 \\ u & u_1 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix} \quad (121\,a)$$

wobei wir hier, wie überall im Folgenden, die Bezeichnung v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3 speziell auf die Fundamentalwerthe der v und u anwenden.

Hieraus ersieht man, dass die Werthe von M_1, M_2, M_3 nur dann alle zugleich positiv ausfallen, wenn der dem Werthenpaar

(v, u) entsprechende Punkt innerhalb des Dreiecks liegt, das von den Punkten mit den respektiven Coordinaten (v_1, u_1), (v_2, u_2) und (v_3, u_3) gebildet wird. Der Gültigkeitsbereich der dritten Lösung wird daher durch dieses Dreieck dargestellt, welches wir das Fundamentaldreieck der Substanz nennen können, und ist in der Fig. 4 mit (*123*) bezeichnet. Die Zeichnung ist für eine Substanz ausgeführt, für die, wie bei Wasser, $v_1 > v_3 > v_2$ und $u_1 > u_2 > u_3$.

§ 191. Wir kommen nun zur Betrachtung des Gültigkeitsbereichs der zweiten Lösung, welcher die Gleichungen (101) und (103) entsprechen. Diese Gleichungen ergeben drei Arten von Werthensystemen, je nach den drei paarweisen Combinationen der drei Aggregatzustände, deren jede den beiden andern von vorneherein gleichberechtigt gegenübersteht. Wir betrachten zunächst die Combination des gasförmigen und des flüssigen Zustandes. Dann lauten jene Gleichungen gemäss der jetzt eingeführten Bezeichnung:

(122)
$$\left\{\begin{aligned} \vartheta_{12} &= \vartheta_{21}, \; p_{12} = p_{21} \\ s_{12} - s_{21} &= \frac{u_{12} - u_{21} + p_{12}(v_{12} - v_{21})}{\vartheta_{12}} \end{aligned}\right.$$

und:

(123)
$$\left\{\begin{aligned} M_{12} + M_{21} &= M \\ M_{12}v_{12} + M_{21}v_{21} &= V = Mv \\ M_{12}u_{12} + M_{21}u_{21} &= U = Mu. \end{aligned}\right.$$

Um das Gebiet zu finden, innerhalb dessen der Punkt mit den Coordinaten v, u liegen muss, damit M_{12} und M_{21} beide positiv ausfallen, suchen wir die Grenzen dieses Gebietes auf, d. h. die Curven, welche durch die Bedingungen $M_{12} = 0$ und $M_{21} = 0$ dargestellt werden; zunächst die Curve: $M_{21} = 0$ (flüssige Masse $= 0$). Diese Bedingung in (123) eingeführt ergibt: $M_{12} = M$ und

(124)
$$v = v_{12} \qquad u = u_{12}.$$

Da v_{12} und u_{12} Funktionen einer einzigen Variabeln sind, so ist durch diese beiden Gleichungen den Grössen v und u eine bestimmte Bedingung vorgeschrieben, und diese Bedingung ergibt die gesuchte Curve, eine Grenze des gesuchten Gültigkeitsbereiches. Diese Curve geht durch die Ecke *1* des Fundamentaldreiecks, weil für die Fundamentaltemperatur $v_{12} = v_1$ und $u_{12} = u_1$ wird. Zur Feststellung ihres weiteren Verlaufs bilden wir den Ausdruck des Differentialquotienten $\frac{d u_{12}}{d v_{12}}$. Hiefür hat man:

$$\frac{d u_{12}}{d v_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_{12} \frac{d \vartheta_{12}}{d v_{12}}.$$

Die mit ∂ bezeichneten partiellen Differentialquotienten beziehen sich hier überall auf die unabhängigen Variabeln ϑ und v. Daraus folgt nach (80) und (24):

$$\frac{d u_{12}}{d v_{12}} = \vartheta_{12} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{12} - p_{12} + (c_v)_{12} \frac{d \vartheta_{12}}{d v_{12}}.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man den Verlauf der Curve (124) experimentell verfolgen, indem man ϑ_{12} oder v_{12} oder irgend eine andere geeignete Grösse als unabhängigen Parameter nimmt.

In gleicher Weise liefert die Bedingung $M_{12} = 0$ (dampfförmige Masse $= 0$) eine andere Grenze des gesuchten Gültigkeitsbereiches durch die Curve:

$$v = v_{21} \qquad u = u_{21},$$

welche durch die Ecke *2* des Fundamentaldreiecks geht und der Gleichung genügt:

$$\frac{d u_{21}}{d v_{21}} = \vartheta_{12} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} - p_{12} + (c_v)_{21} \frac{d \vartheta_{12}}{d v_{21}}$$

Hiebei ist davon Gebrauch gemacht, dass $\vartheta_{21} = \vartheta_{12}$ und $p_{21} = p_{12}$.

Diese beiden Curven sind aber nichts anderes als Zweige einer und derselben Curve, da sie für den kritischen Punkt: $v_{12} = v_{21}$, in einander übergehen, und zwar, wie eine nähere Untersuchung des Werthes von $\frac{d u_{12}}{d v_{12}}$ und $\frac{d u_{21}}{d v_{21}}$ nach § 185 lehrt, ohne in diesem Punkte eine Ecke oder Spitze zu bilden.

Wir können daher beide Curvenäste unter dem gemeinsamen Namen „Verdampfungscurve" zusammenfassen. Dann entspricht jedem Punkt (v_{12}, u_{12}) auf dem einen Ast ein bestimmter Punkt (v_{21}, u_{21}) auf dem andern Ast, insofern beiden Punkten die nämliche Temperatur $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ und der nämliche Druck $p_{12} = p_{21}$ zukommt. Diese Zuordnung je zweier Punkte auf den beiden Aesten wird bestimmt durch die Gleichungen (122) und ist in der Fig. 4 durch die Verbindungslinien einiger solcher Punktpaare angedeutet. So entsprechen sich auch die beiden Ecken des Fundamentaldreiecks (v_1, u_1) und (v_2, u_2). Der kritische Punkt entspricht sich selbst.

Die gefundene Verdampfungscurve bildet somit die Grenze des Gültigkeitsbereiches desjenigen Theils der zweiten Lösung,

welchem die Berührung von Dampf und Flüssigkeit entspricht, und man überzeugt sich leicht aus (123), dass der Gültigkeitsbereich in den von der Curve eingeschlossenen Raum der Zeichnungsebene fällt. Gleichwohl ist die Curve nur bis zu den Ecken *1* und *2* des Fundamentaldreiecks gezeichnet, weil, wie sich später zeigen wird, die Lösung nur bis dahin das stabile Gleichgewicht angibt. Dieser Raum ist mit (*12*) bezeichnet.

Ganz analog der Verdampfungscurve ergibt sich nun auch der Verlauf der „Schmelzcurve", deren beide Aeste durch die Gleichungen:

$$v = v_{23} \qquad u = u_{23}$$

und:

$$v = v_{32} \qquad u = u_{32}$$

dargestellt werden, und der „Sublimationscurve", für deren Aeste die Gleichungen:

$$v = v_{31} \qquad u = u_{31}$$

und:

$$v = v_{13} \qquad u = u_{13}$$

gelten. Die erstere Curve geht durch die Ecken *2* und *3*, die letztere durch die Ecken *3* und *1* des Fundamentaldreiecks. Die hiedurch abgegrenzten Gültigkeitsbereiche des 2. und 3. Theils der zweiten Lösung sind in der Fig. 4 mit (*23*) und (*31*) bezeichnet. Im Uebrigen gelten alle für die Verdampfungscurve abgeleiteten Beziehungen auch hier, nur mit entsprechender Vertauschung der Indices. Einige entsprechende Punktpaare sind wieder durch Verbindungslinien angedeutet. Für die Schmelzcurve ist auch ein kritischer Punkt gezeichnet, entsprechend dem Umstande, dass nach § 183 die Schmelzwärme des Eises mit fallender Temperatur um 0,64 cal. pro Grad abnimmt. Würde dies Verhältniss für tiefere Temperaturen nahezu ungeändert bleiben, was natürlich nur als rohe Annäherung gelten kann, so wäre bei etwa -120^0 C. die Schmelzwärme gleich Null, und es wäre dies der kritische Punkt der Schmelzcurve. Für diesen Punkt, dem ein Druck von etwa 17 000 Atmosphären entsprechen würde, wäre Wasser und Eis identisch, was man sich durch die Annahme vorstellen kann, dass Wasser gegen diesen Punkt hin immer zäher, dagegen Eis immer weicher wird.

§ 192. Nachdem so auch für die zweite Lösung der Gültigkeitsbereich festgestellt ist, ersieht man unmittelbar, dass

für alle Punkte (v, u), welche ausserhalb der nun abgegrenzten Flächenräume liegen, nur die erste Lösung einen physikalischen Sinn ergibt, woraus folgt, dass für diese Punkte das stabile Gleichgewicht jedenfalls durch die erste Lösung (§ 170) dargestellt wird. Die entsprechenden Räume sind in der Fig. 4 mit (*1*), (*2*) und (*3*) bezeichnet, je nachdem der betr. Zustand als gasförmig, flüssig oder fest aufgefasst wird.

§ 193. Es handelt sich nun um die Frage: Welcher unter mehreren Gleichgewichtszuständen, die einem gegebenen Werthsystem M, v, u, also einem gegebenen Punkte der Zeichnungsebene entsprechen, besitzt den grössten Werth der Entropie? Da jede der drei besprochenen Lösungen einen ganz bestimmten Zustand angibt, so erhalten wir für jedes gegebene Werthensystem (M, v, u) ebensoviel Werthe der Entropie, als Lösungen für dies Werthensystem vorhanden sind. Bezeichnen wir also die den verschiedenen Lösungen entsprechenden Werthe der Entropie der Reihe nach mit S, S' und S'', so haben wir:
Für die erste Lösung:

$$S = M \cdot s. \tag{125}$$

Für die zweite Lösung:

$$S' = M \cdot s' = M_{12} s_{12} + M_{21} s_{21}, \tag{126}$$

oder eine andere Combination zweier Aggregatzustände.
Für die dritte Lösung:

$$S'' = M \cdot s'' = M_1 s_1 + M_2 s_2 + M_3 s_3. \tag{127}$$

Diese Grössen sind alle vollständig bestimmt durch die gegebenen Werthe von M, v und u. Es wird sich nun nachweisen lassen, dass für jedes beliebige Werthensystem (M, v, u) stets $S'' > S' > S$, oder $s'' > s' > s$, vorausgesetzt, dass sämmtliche Massentheile positiv sind. Statt der Entropieen selber ist es bequemer, die entsprechenden mittleren spezifischen Entropieen s'', s', s zu betrachten, weil diese Grössen garnicht von M, sondern nur von v und u abhängen.

Zur geometrischen Veranschaulichung kann man sich in jedem Punkte (v, u) die entsprechenden Werthe von s, s' und s'' in senkrechter Richtung zur Zeichnungsebene nach oben als Strecken aufgetragen denken, wodurch die drei Entropieflächen s, s' und s'' entstehen.

§ 194. Zunächst soll gezeigt werden, dass $s' - s$ stets positiv ist, d. h. dass die Fläche s' stets oberhalb der Fläche s liegt.

Während sich s direkt aus v und u nach der Definition (61) der Entropie für eine homogene Substanz ergibt, hat man zur Bestimmung des Werthes von s' die Gleichungen (126), (122) und (123). Durch dieselben wird s' als von v und u allein abhängig dargestellt und so die Fläche s' bestimmt, die im Ganzen 3 Blätter bildet, entsprechend den 3 paarweisen Combinationen der drei Aggregatzustände. Wir beziehen uns im Folgenden zunächst wieder auf die Combination von Dampf und Flüssigkeit.

Was nun die gegenseitige Lage der beiden Flächen s und s' anbelangt, so lässt sich leicht erkennen, dass dieselben eine Curve gemeinsam haben, deren Projektion auf die Zeichnungsebene die Verdampfungscurve ist. Denn für irgend einen Punkt der Verdampfungscurve: $v = v_{12}$, $u = u_{12}$ hat man für die erste Fläche: $s = s_{12}$, wie selbstverständlich, und für die zweite Fläche zunächst aus (123):

$$M_{21} = 0, \qquad M_{12} = M \tag{128}$$

und aus (126): $s' = s_{12}$. In der That fallen ja für die Punkte der Verdampfungscurve die erste und die zweite Lösung zusammen. Die Schnittcurve der Flächen s und s' wird dargestellt durch die Gleichungen:

$$v = v_{12}, \qquad u = u_{12}, \qquad s = s_{12},$$

in denen v, u, s die drei variabeln orthogonalen Coordinaten eines Punktes im Raum vorstellen. v_{12}, u_{12}, s_{12} hängen ab von einem einzigen variabeln Parameter, z. B. der Temperatur $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$. Diese Curve geht auch durch den Punkt (v_1, u_1, s_1), welcher die Ecke *1* des Fundamentaldreiecks zur Projektion hat.

Ein anderer Ast derselben Schnittcurve ist gegeben durch die Gleichungen:

$$v = v_{21}, \qquad u = u_{21}, \qquad s = s_{21}.$$

Beide Aeste treffen sich in einem Punkte, der den kritischen Punkt zur Projektion hat. Jedem Punkte des einen Astes ist ein bestimmter Punkt des andern zugeordnet, insofern beiden die nämliche Temperatur $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ und der nämliche Druck

$p_{12} = p_{21}$ entspricht. So ist dem Punkte (v_1, u_1, s_1) des ersten Astes der Punkt (v_2, u_2, s_2) des zweiten zugeordnet.

Ferner ist ersichtlich, dass die Fläche s' aus lauter Geraden besteht, und dass sie auf eine Ebene abwickelbar ist. Das erstere geht hervor aus der Betrachtung eines Punktes, dessen Coordinaten die Werthe haben:

$$v = \frac{\lambda v_{12} + \mu v_{21}}{\lambda + \mu}, \qquad u = \frac{\lambda u_{12} + \mu u_{21}}{\lambda + \mu}, \qquad s = \frac{\lambda s_{12} + \mu s_{21}}{\lambda + \mu},$$

wobei λ und μ beliebige positive Grössen sind. Für alle positiven Werthe von λ und μ erhält man nämlich hieraus alle Punkte der geradlinigen Strecke, welche die beiden zugeordneten Punkte (v_{12}, u_{12}, s_{12}) und (v_{21}, u_{21}, s_{21}) verbindet. Diese Gerade liegt offenbar ganz auf der Fläche s', weil für jedes beliebige λ und μ die entsprechenden Werthe von v, u, s die Gleichungen (123) und (126) befriedigen, wenn $M_{12} = \lambda$ und $M_{21} = \mu$ gesetzt wird. Also wird die Fläche s' gebildet von den geradlinigen Strecken, welche je zwei zugeordnete Punkte der Schnittcurve der Flächen s und s' verbinden. Eine solche Gerade der Fläche ist auch die Verbindungslinie der Punkte (v_1, u_1, s_1) und (v_2, u_2, s_2), deren Projektion auf die Zeichnungsebene die Seite (*12*) des Fundamentaldreiecks ist. Für den kritischen Punkt zieht sich diese Strecke auf einen Punkt zusammen, und hier erreicht die Fläche s' ihr Ende. Analog verhält es sich mit den beiden andern Blättern der Fläche: das eine Blatt beginnt mit der Verbindungslinie der Punkte (v_2, u_2, s_2) und (v_3, u_3, s_3), das andere mit der der Punkte (v_3, u_3, s_3) und (v_1, u_1, s_1).

Die Abwickelbarkeit der Fläche s' ergibt sich am einfachsten aus der Betrachtung der Gleichung folgender Ebene:

$$p_{12}(v - v_{12}) + (u - u_{12}) - \vartheta_{12}(s - s_{12}) = 0,$$

worin v, u, s die drei variabeln Raumcoordinaten bedeuten, während p_{12}, v_{12}, u_{12}, ϑ_{12}, s_{12} nach (122) von einem einzigen Parameter, etwa ϑ_{12}, abhängen. Diese Ebene enthält erstens die zugeordneten Punkte (v_{12}, u_{12}, s_{12}) und (v_{21}, u_{21}, s_{21}), den letzteren vermöge der Gleichungen (122), also auch ihre Verbindungsstrecke, und zweitens die unendlich benachbarten zugeordneten Punkte mit den Coordinaten:

$$v_{12} + dv_{12},\ u_{12} + du_{12},\ s_{12} + ds_{12}$$

und

$$v_{21} + dv_{21},\ u_{21} + du_{21},\ s_{21} + ds_{21},$$

wie aus (61) folgt, also auch ihre Verbindungsstrecke. Mithin liegen zwei unendlich benachbarte Erzeugende der Fläche in einer Ebene, und die Fläche ist developpabel.

Zur Feststellung des Werthes von $s' - s$ möge die Aenderung untersucht werden, welche diese Differenz dadurch erleidet, dass man von einem beliebigen Punkt (v, u) der Zeichnungsebene zu einem beliebigen unendlich benachbarten $(v + \delta v, u + \delta u)$ übergeht. Dabei lassen wir $M = M_{12} + M_{21}$ constant, was der Allgemeinheit keinen Eintrag thut, weil s und s' nur von v und u abhängen. Nun haben wir durch Variation von (126):

$$M \delta s' = M_{12} \delta s_{12} + M_{21} \delta s_{21} + s_{12} \delta M_{12} + s_{21} \delta M_{21}.$$

Ferner nach (61):

$$\delta s = \frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta}.$$

Nun ist nach (123):

$$(129) \quad \begin{cases} \delta M_{12} + \delta M_{21} = 0 \\ M_{12} \delta v_{12} + M_{21} \delta v_{21} + v_{12} \delta M_{12} + v_{21} \delta M_{21} = M \delta v \\ M_{12} \delta u_{12} + M_{21} \delta u_{21} + u_{12} \delta M_{12} + u_{21} \delta M_{21} = M \delta u. \end{cases}$$

Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von (122):

$$(130) \qquad \delta s' = \frac{\delta u + p_{12} \delta v}{\vartheta_{12}}$$

und

$$(131) \qquad \delta (s' - s) = \left(\frac{1}{\vartheta_{12}} - \frac{1}{\vartheta}\right) \delta u + \left(\frac{p_{12}}{\vartheta_{12}} - \frac{p}{\vartheta}\right) \delta v.$$

Betrachten wir nun den Verlauf der Flächen s und s' in der Umgebung ihrer Schnittcurve, so ist aus der letzten Gleichung unmittelbar ersichtlich, dass sie sich längs dieser ganzen Curve berühren. Denn z. B. für irgend einen Punkt der Verdampfungscurve: $v = v_{12}$, $u = u_{12}$, dem nach (128) ein gemeinsamer Punkt beider Flächen entspricht, erhalten wir natürlich auch:

$$(132) \qquad \vartheta = \vartheta_{12}, \qquad p = p_{12},$$

und somit $\delta (s' - s) = 0$.

Um nun das Verhalten der beiden Flächen an diesen Berührungsstellen des Näheren zu prüfen, variiren wir die Gleichung (131) noch einmal allgemein, und wenden sie dann abermals auf dieselben Stellen an.

Zunächst erhalten wir allgemein:

$$\delta^2(s'-s) = \delta u\left(\frac{\delta\vartheta}{\vartheta^2} - \frac{\delta\vartheta_{12}}{\vartheta_{12}^2}\right) + \delta v\left(\frac{\delta p_{12}}{\vartheta_{12}} - \frac{\delta p}{\vartheta} - \frac{p_{12}\,\delta\vartheta_{12}}{\vartheta_{12}^2} + \frac{p\,\delta\vartheta}{\vartheta^2}\right)$$

$$+ \delta^2 u\left(\frac{1}{\vartheta_{12}} - \frac{1}{\vartheta}\right) + \delta^2 v\left(\frac{p_{12}}{\vartheta_{12}} - \frac{p}{\vartheta}\right).$$

Dies ergibt für die Berührungspunkte der beiden Flächen nach (132):

$$\vartheta^2\delta^2(s'-s) = \delta u(\delta\vartheta - \delta\vartheta_{12}) + \delta v(\vartheta\,\delta p_{12} - \vartheta\,\delta p - p\,\delta\vartheta_{12} + p\,\delta\vartheta)$$

oder kürzer, nach (61):

$$\vartheta\,\delta^2(s'-s) = (\delta\vartheta - \delta\vartheta_{12})\,\delta s + (\delta p_{12} - \delta p)\,\delta v. \tag{133}$$

Nun reduciren wir alle in diesem Ausdruck vorkommenden Variationen auf die beiden einzigen $\delta\vartheta$ und δv, indem wir setzen:

Nach (81): $$\delta s = \frac{c_v}{\vartheta}\,\delta\vartheta + \frac{\partial p}{\partial\vartheta}\,\delta v.$$

Ferner: $$\delta p = \frac{\partial p}{\partial\vartheta}\,\delta\vartheta + \frac{\partial p}{\partial v}\,\delta v,$$

$$\delta p_{12} = \frac{d p_{12}}{d\vartheta_{12}}\,\delta\vartheta_{12}.$$

Es erübrigt nun noch, $\delta\vartheta_{12}$ durch $\delta\vartheta$ und δv auszudrücken. Dies geschieht durch die Gleichungen (129), welche mit Berücksichtigung der hier eintretenden Vereinfachung (128) die Bedingung liefern:

$$\frac{\delta u_{12} - \delta u}{u_{12} - u_{21}} = \frac{\delta v_{12} - \delta v}{v_{12} - v_{21}}.$$

Setzt man hierin noch:

$$\delta u_{12} = \frac{d u_{12}}{d\vartheta_{12}}\,\delta\vartheta_{12}, \qquad \delta v_{12} = \frac{d v_{12}}{d\vartheta_{12}}\,\delta\vartheta_{12}, \tag{134}$$

$$\delta u = c_v\,\delta\vartheta + \frac{\partial u}{\partial v}\,\delta v,$$

so ergibt sich:

$$\delta\vartheta_{12} = \frac{c_v\,\delta\vartheta + \left(\dfrac{\partial u}{\partial v} - \dfrac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}}\right)\delta v}{\dfrac{d u_{12}}{d\vartheta_{12}} - \dfrac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}}\,\dfrac{d v_{12}}{d\vartheta_{12}}}$$

oder, wenn man berücksichtigt, dass nach (109):

$$\frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} = \vartheta_{12}\frac{d p_{12}}{d\vartheta_{12}} - p_{12} \tag{135}$$

$$= \vartheta\,\frac{d p_{12}}{d\vartheta_{12}} - p,$$

dass ferner nach (80):

$$\frac{\partial u}{\partial v} = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p$$

und dass

(136)
$$\frac{d u_{12}}{d \vartheta_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} \frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}} =$$

$$= c_v + \left(\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p\right) \cdot \frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}},$$

sowie:
$$\frac{d p_{12}}{d \vartheta_{12}} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \frac{\partial p}{\partial v} \frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}},$$

$$\delta \vartheta_{12} = \frac{c_v \, \delta \vartheta - \vartheta \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}} \delta v}{c_v - \vartheta \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}}\right)^2}.$$

Die so gefundenen Werthe der Variationen in (133) eingesetzt ergeben schliesslich für die gesuchte Variation:

$$\delta^2 (s' - s) = - \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{c_v}{\vartheta} \cdot \frac{\left(\frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}} \delta \vartheta - \delta v\right)^2}{c_v - \vartheta \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}}\right)^2}.$$

Dieser Ausdruck ist wesentlich positiv, da c_v seiner physikalischen Bedeutung nach stets positiv, und $\frac{\partial p}{\partial v}$ nach § 169 für jeden Gleichgewichtszustand wesentlich negativ ist. Ein Grenzfall tritt ein, wenn

$$\frac{d v_{12}}{d \vartheta_{12}} \delta \vartheta - \delta v = 0$$

genommen wird; dann wird $\delta^2 (s' - s) = 0$. In diesem Falle findet die Verrückung $(\delta \vartheta, \delta v)$ in der Richtung der Berührungscurve (ϑ_{12}, v_{12}) der beiden Flächen statt, und es ist selbstverständlich, dass dann $s' = s$ bleibt.

Hieraus folgt, dass die Fläche s' sich in der Umgebung aller Berührungsstellen mit der Fläche s über dieselbe erhebt, oder dass $s' - s$ stets > 0, und dadurch ist bewiesen, dass die zweite Lösung der Gleichgewichtsbedingungen innerhalb ihres Gültigkeitsbereichs, also in den Gebieten *(12)*, *(23)*, *(31)* der Fig. 4 stets das stabile Gleichgewicht darstellt.

§ 195. Auf ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass die dritte Lösung der Gleichgewichtsbedingungen innerhalb ihres

Gültigkeitsbereiches den Vorzug vor der zweiten hat. Sind v und u gegeben, so berechnet sich der dieser Lösung entsprechende Werth der mittleren spezifischen Entropie s'' eindeutig aus den Gleichungen (127) und (121). Die Grössen $v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3$, also auch s_1, s_2, s_3 haben ganz bestimmte Zahlenwerthe, die sich aus den Gleichungen (120) ergeben.

Zunächst ist ersichtlich, dass die Fläche s'' nichts anderes ist als das ebene Dreieck, welches gebildet wird von den Punkten (v_1, u_1, s_1), (v_2, u_2, s_2) und (v_3, u_3, s_3), deren Projektionen auf die Zeichnungsebene die Ecken des Fundamentaldreiecks sind. Denn jeder Punkt mit den Coordinaten:

$$v = \frac{\lambda v_1 + \mu v_2 + \nu v_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad u = \frac{\lambda u_1 + \mu u_2 + \nu u_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad s = \frac{\lambda s_1 + \mu s_2 + \nu s_3}{\lambda + \mu + \nu},$$

wobei λ, μ, ν beliebige positive Werthe haben, befriedigt die Gleichungen (121) und (127), da man nur $M_1 = \lambda$, $M_2 = \mu$, $M_3 = \nu$ zu setzen braucht. Diese Ebene s'' hat mit den drei Blättern der abwickelbaren Fläche s' die drei geradlinigen Strecken gemeinsam, welche die Punkte (v_1, u_1, s_1), (v_2, u_2, s_2) und (v_3, u_3, s_3) verbinden. In der That: Wird in den letzten Ausdrücken etwa $\nu = 0$ angenommen, so liefern die Gleichungen (121) $M_3 = 0$, und die dritte Lösung fällt mit der zweiten zusammen, da dann:

$$\left.\begin{array}{llll} M_1 = M_{12} & M_2 = M_{21} & v_1 = v_{12} & u_1 = u_{12} \\ v_2 = v_{21} & \vartheta_1 = \vartheta_{12} & \text{etc.} & \end{array}\right\} \qquad (137)$$

wird. Setzt man ausserdem noch $\mu = 0$, so ergibt sich auch $M_2 = 0$, $v_1 = v$, $u_1 = u$, was ein Zusammenfallen aller drei Flächen s'', s' und s bedeutet.

Zur Untersuchung des Werthes von $s'' - s'$ bilden wir nun wieder die Variation $\delta(s'' - s')$, die durch δv und δu bestimmt wird. Hiefür ergibt sich zunächst aus (127):

$$M \delta s'' = s_1 \delta M_1 + s_2 \delta M_2 + s_3 \delta M_3, \qquad (138)$$

wobei nach (121) die Bedingungen gelten:

$$\delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0,$$
$$v_1 \delta M_1 + v_2 \delta M_2 + v_3 \delta M_3 = M \delta v,$$
$$u_1 \delta M_1 + u_2 \delta M_2 + u_3 \delta M_3 = M \delta u.$$

Die Zurückführung des Ausdrucks (138) auf die unabhängigen Variationen δv und δu geschieht am bequemsten dadurch, dass

man die letzte Gleichung mit $\frac{1}{\vartheta_1}$, die vorletzte mit $\frac{p_1}{\vartheta_1}$ multiplicirt, und sie dann zu (138) addirt. Dann ergibt die Berücksichtigung von (120):

$$\delta s'' = \frac{\delta u + p_1 \delta v}{\vartheta_1}.$$

Dies mit (130) verbunden ergibt für die gesuchte Variation:

$$(139) \qquad \delta(s'' - s') = \left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_{12}}\right)\delta u + \left(\frac{p_1}{\vartheta_1} - \frac{p_{12}}{\vartheta_{12}}\right)\delta v,$$

wenn die Fläche s' durch das Blatt (*12*) vertreten ist. Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Ebene s'' das betreffende Blatt der Fläche s' in der beiden gemeinsamen Geraden berührt. Denn für irgend einen Punkt dieser Geraden ist nach (137) $\vartheta_1 = \vartheta_{12}$, $p_1 = p_{12}$, so dass $\delta(s'' - s')$ verschwindet. Die Ebene s'' ist also gemeinsame Tangentialebene zu allen drei Blättern der Fläche s', und die Berührungscurven sind die drei Geraden, welche das ebene Dreieck s'' begrenzen. Für einen der Berührungspunkte haben wir nun aus (139) durch abermalige Variation, da ϑ_1 und p_1 absolute Constante sind:

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta\vartheta_{12}}{\vartheta_1^2}\delta u + \left(\frac{p_1 \delta\vartheta_{12}}{\vartheta_1^2} - \frac{\delta p_{12}}{\vartheta_1}\right)\delta v,$$

oder:

$$(140) \qquad \vartheta_1^2 \delta^2(s'' - s') = \left[\delta u - \left(\vartheta_1 \frac{d p_{12}}{d\vartheta_{12}} - p_1\right)\delta v\right]\delta\vartheta_{12}.$$

Nun folgt aus (129) durch Elimination von δM_{12} und δM_{21}:

$$\frac{M_{12}\delta v_{12} + M_{21}\delta v_{21} - M\delta v}{v_{12} - v_{21}} = \frac{M_{12}\delta u_{12} + M_{21}\delta u_{21} - M\delta u}{u_{12} - u_{21}},$$

oder mit Rücksicht auf (135) und (134):

$$M\left[\delta u - \left(\vartheta_1 \frac{d p_{12}}{d\vartheta_{12}} - p_1\right)\delta v\right] =$$

$$= \delta\vartheta_{12}\left[M_{12}\frac{d u_{12}}{d\vartheta_{12}} + M_{21}\frac{d u_{21}}{d\vartheta_{12}} - \left(\vartheta_1 \frac{d p_{12}}{d\vartheta_{12}} - p_1\right)\left(M_{12}\frac{d v_{12}}{d\vartheta_{12}} + M_{21}\frac{d v_{21}}{d\vartheta_{12}}\right)\right].$$

Dieser Ausdruck in (140) substituirt und zugleich $\frac{d u_{12}}{d\vartheta_{12}}$, analog $\frac{d u_{21}}{d\vartheta_{12}}$, nach (136) durch seinen Werth ersetzt, ergibt schliesslich:

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta\vartheta_{12}^2}{M\vartheta_1^2}\left[M_{12}\left((c_v)_{12} - \vartheta_1\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{12}\left(\frac{d v_{12}}{d\vartheta_{12}}\right)^2\right)\right.$$
$$\left. + M_{21}\left((c_v)_{21} - \vartheta_1\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{21}\left(\frac{d v_{21}}{d\vartheta_{12}}\right)^2\right)\right].$$

Diese Grösse ist wesentlich positiv, da sowohl M_{12} und M_{21}, als auch c_v stets positiv, dagegen $\frac{\partial p}{\partial v}$ stets negativ ist. Ein Grenzfall tritt dann ein, wenn man $\delta \vartheta_{12} = 0$ nimmt, d. h. wenn man in der Richtung der Berührungslinie der Flächen s'' und s' fortgeht, wie es von vorneherein klar ist. Daraus folgt also, dass das Ebenenstück s'' sich in allen seinen Punkten über die Fläche s' erhebt, oder dass $s'' - s'$ niemals negativ wird, und damit ist bewiesen, dass die dritte Lösung der Gleichgewichtsbedingungen innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches, also innerhalb des Fundamentaldreiecks der Substanz: *(123)* das stabile Gleichgewicht darstellt.

§ 196. Wir sind nun im Stande, die oben im § 165 betreffs des stabilen Gleichgewichts gestellte Frage allgemein zu beantworten: Ist die Gesammtmasse M, das Gesammtvolumen V und die Gesammtenergie U des Systems gegeben, so wird der entsprechende stabile Gleichgewichtszustand bestimmt durch die Lage des Punktes, dem die Coordinaten $v = \frac{V}{M}$ und $u = \frac{U}{M}$ angehören, in der Zeichnungsebene der Fig. 4.

Fällt nämlich erstens dieser Punkt in eins der Gebiete *(1)*, *(2)*, *(3)*, so verhält sich das System ganz homogen, im gasförmigen, flüssigen oder festen Aggregatzustand. Fällt der Punkt zweitens in eins der Gebiete *(12)*, *(23)*, *(31)*, so zerfällt das System in zwei verschiedene Aggregatformen, wie sie durch die Indices des betreffenden Gebietes angegeben werden. Hiedurch ist aber auch sowohl die gemeinsame Temperatur, als auch die Werthe der beiden heterogenen Massentheile vollständig bestimmt. Denn nach (123) liegt der Punkt (v, u) auf der geradlinigen Verbindungsstrecke zweier zugeordneter (§ 191) Punkte der Curve, welche das betreffende Gebiet begrenzt; man ziehe also durch den gegebenen Punkt (v, u) diejenige Gerade, welche aus den beiden Aesten jener Curve zwei zugeordnete Punkte ausschneidet. Diese beiden Punkte geben dann die Beschaffenheit der beiden Aggregatformen an, in die sich das System spaltet; sie haben natürlich gleiche Temperatur und gleichen Druck. Die Grössen der Massentheile selber ergeben sich ebenfalls aus (123): ihr Quotient ist gleich dem Verhältniss, in welchem der Punkt (v, u) die Verbindungsstrecke der beiden zugeordneten Punkte theilt.

Wenn der gegebene Punkt drittens in das Gebiet des Fundamentaldreiecks (*123*) hineinfällt, wird das stabile Gleichgewicht durch eine Spaltung des Systems in alle drei Aggregatzustände bezeichnet, bei der Fundamentaltemperatur und unter dem Fundamentaldruck. Es bleibt dann nur noch übrig, die Massen der einzelnen heterogenen Theile des Systems zu bestimmen, und dies geschieht durch die Gleichungen (121 a), aus denen hervorgeht, dass die Massentheile sich verhalten wie die Flächen der drei Dreiecke, welche der Punkt (v, u) mit je einer Seite des Fundamentaldreiecks bildet.

So kann man in jedem einzelnen Falle die Bestimmungsstücke des stabilen Gleichgewichts finden, vorausgesetzt, dass das Fundamentaldreieck und die Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationscurve für die betreffende Substanz ein für alle Mal gezeichnet sind. Zur besseren Uebersicht der Verhältnisse könnte man der Figur noch diejenigen Curven beifügen, welche Stellen gleicher Temperatur oder gleichen Drucks miteinander verbinden. In den Gebieten (*12*), (*23*), (*31*) fallen die isothermischen mit den isopiestischen Linien zusammen in die geradlinigen Verbindungsstrecken je zweier zugeordneter Punkte der Begrenzungscurven, das Gebiet (*123*) stellt selber eine singuläre Isotherme und Isopieste vor. Dann erhält man z. B. für Wasser das Resultat, dass Eis im stabilen Gleichgewicht unter keinerlei Umständen eine höhere Temperatur als die Fundamentaltemperatur (0,0074° C.) annehmen kann, also auch nicht, wenn der Druck noch so sehr erniedrigt werden sollte, während flüssiges Wasser bei geeignetem Druck auf beliebig hohe und tiefe Temperatur gebracht werden kann, ohne zu verdampfen oder zu gefrieren.

Sodann lässt sich auch die Frage direkt beantworten, welche Zustände ein Körper durchmacht, wenn man ihn einer Anzahl von bestimmten äusseren Veränderungen der Reihe nach unterwirft. So z. B. erfährt man das Verhalten eines Körpers mit der Masse M, der bei constantem Volumen V abgekühlt oder erwärmt wird, durch die Betrachtung der Geraden $v = \frac{V}{M}$, welche der Ordinatenaxe parallel läuft. Die Gebiete nämlich, welche diese Gerade durchschneidet, geben an, welche Zustände der Körper in diesem Falle durchmacht, also z. B. ob er im Laufe des Prozesses schmilzt, oder ob er direkt sublimirt, u. s. w.

III. Capitel. System von beliebig vielen unabhängigen Bestandtheilen.

§ 197. Im Folgenden untersuchen wir ganz allgemein das Gleichgewicht eines aus verschiedenen räumlich aneinandergrenzenden Theilen bestehenden Systems, welches, im Gegensatz zu dem im vorigen Capitel behandelten, aus beliebig vielen unabhängigen Bestandtheilen zusammengesetzt sein kann. Jeden der räumlich aneinandergrenzenden Theile des Systems setzen wir als physikalisch homogen (§ 67) voraus, und nennen ihn nach GIBBS eine „Phase“ des Systems. So bildet eine Wassermenge, welche sich theils im gasförmigen, theils im flüssigen, theils im festen Aggregatzustand befindet, ein System von drei Phasen. Von vorneherein ist sowohl die Anzahl der Phasen als auch ihr Aggregatzustand ganz beliebig. Doch lässt sich sogleich erkennen, dass ein im Gleichgewicht befindliches System zwar beliebig viele feste und flüssige, aber nur eine einzige gasförmige Phase besitzen kann; denn zwei verschiedene frei aneinandergrenzende Gase befinden sich niemals miteinander im Gleichgewicht.

§ 198. Ausser der Zahl der Phasen ist für das System charakteristisch die Zahl seiner „unabhängigen Bestandtheile“; von ihr hängen die wesentlichsten Eigenschaften des Gleichgewichts ab. Die Zahl der unabhängigen Bestandtheile eines Systems definiren wir in folgender Weise: Man bilde zunächst die Zahl sämmtlicher im System vorhandener chemisch einfachen Stoffe (Elemente) und scheide dann aus dieser Reihe diejenigen Stoffe als abhängige Bestandtheile aus, deren Menge durch die der übrigen Stoffe in jeder Phase von vorneherein bereits mitbestimmt ist; die Zahl der übrig bleibenden Stoffe ist die Zahl der unabhängigen Bestandtheile des Systems. Welche von den Bestandtheilen des Systems man als unabhängige, und welche man als abhängige Bestandtheile ansehen will, ist im Uebrigen gleichgültig, da es hier nur auf die Anzahl, nicht auf die Art der unabhängigen Bestandtheile ankommt.

Mit der chemischen Constitution der einzelnen Stoffe in den verschiedenen Phasen des Systems, insbesondere mit der Zahl der verschiedenen Molekülarten, hat die Frage nach der Anzahl der unabhängigen Bestandtheile garnichts zu thun. Eine

Wassermenge in beliebigen Aggregatzuständen bildet z. B. immer einen einzigen unabhängigen Bestandtheil, mögen noch so viele und verschiedenartige Associationen und Dissociationen der H_2O-Moleküle, sei es in Knallgas oder in Ionen, vorkommen. Denn die Masse des Sauerstoffs ist durch die des Wasserstoffs, oder umgekehrt, in jeder Phase von vorneherein bereits mitbestimmt. Nur wenn etwa im Dampfe Sauerstoff oder Wasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist, tritt ein zweiter unabhängiger Bestandtheil hinzu.

Eine wässerige Lösung von Schwefelsäure bildet ein System von drei chemisch einfachen Stoffen: S, H, O, aber nur von zwei unabhängigen Bestandtheilen, da die Masse des O durch die von S und von H in jeder Phase (z. B. flüssige Lösung, Dampf, Eis) von vorneherein mitbestimmt ist, während S und H sich nicht in jeder Phase von vorneherein gegenseitig bestimmen. Ob nun in der Lösung sich das Molekül H_2SO_4 irgendwie dissociirt oder ob sich Molekülcomplexe oder Hydrate bilden oder nicht, ändert an der Zahl der unabhängigen Bestandtheile des Systems nichts.

§ 199. Bezeichnen wir die Zahl der unabhängigen Bestandtheile eines Systems mit α, so ergibt sich aus der für diese Zahl aufgestellten Definition unmittelbar, dass jede Phase des Systems im Gleichgewichtszustand bestimmt ist durch die Masse eines jeden der α in ihr enthaltenen unabhängigen Bestandtheile, und ausserdem durch die Temperatur ϑ und den Druck p. Dabei nehmen wir der Gleichförmigkeit halber an, dass ein jeder der α unabhängigen Bestandtheile in jede Phase des Systems mit einer gewissen Menge eingeht, welche in speziellen Fällen auch verschwindend klein sein kann. Die Wahl der Temperatur und des Druckes als unabhängige Variable bedingt in der Form der folgenden Gleichungen eine gewisse Abweichung von denen des vorigen Capitels, wo neben der Temperatur das spezifische Volumen als unabhängige Variable diente. Doch ist hier die Einführung des Drucks bequemer, weil derselbe im Gleichgewichtszustand allen frei aneinandergrenzenden Phasen des Systems gemeinsam ist und deshalb auch in der Regel leichter gemessen werden kann.

§ 200. Wir denken uns nun die Gesammtmassen der α unabhängigen Bestandtheile des Systems: $M_1, M_2, \ldots M_\alpha$ als

gegeben und fragen nach dem thermodynamischen Gleichgewicht. Von den verschiedenen früher für ein beliebiges System aufgestellten Formen der Gleichgewichtsbedingung benutzen wir hier am besten diejenige, welche in der Gleichung (79) ausgesprochen ist:

$$\delta \Phi = 0, \tag{141}$$

gültig für jede beliebige mit den gegebenen Bedingungen verträgliche Zustandsänderung, bei der die Temperatur ϑ und der Druck p ungeändert bleiben. Dabei ist die Funktion Φ durch die Entropie S, die Energie U und das Volumen V des Systems nach (75) in folgender Weise bestimmt:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{\vartheta}.$$

§ 201. Nun sei β die Anzahl der Phasen des Systems; dann besteht die Funktion S, ebenso U, V und in Folge dessen auch Φ aus einer Summe von β Gliedern, deren jedes sich auf eine einzelne Phase, also auf einen physikalisch homogenen Körper bezieht:

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' + \ldots + \Phi\ , \tag{142}$$

wenn wir, wie immer im Folgenden, die verschiedenen Phasen durch beigesetzte Striche von einander unterscheiden. Dabei ist für die erste Phase:

$$\Phi' = S' - \frac{U' + p\,V'}{\vartheta}. \tag{143}$$

S', U', V' und Φ' sind vollständig bestimmt durch ϑ, p und die Massen M_1', M_2', ... M_α' der in der Phase enthaltenen unabhängigen Bestandtheile. Ueber die Art der Abhängigkeit von den einzelnen Massen lässt sich von vornherein nur so viel sagen, dass, wenn alle Massen in einem bestimmten Verhältniss verändert, z. B. verdoppelt werden, auch jede der obigen Funktionen sich in demselben Verhältniss verändert. Denn bei der genannten Veränderung bleibt die innere Beschaffenheit der Phase constant, nur ihre Gesammtmasse ändert sich, und zwar gerade in dem angenommenen bestimmten Verhältniss, und eben dieser Gesammtmasse proportional wächst die Entropie, die Energie und das Volumen, und daher auch die Funktion Φ'. Mit anderen Worten: Φ' ist eine homogene Funktion ersten

Grades der Massen M_1', M_2', ... M_α', die natürlich nicht lineär zu sein braucht.

Um dies analytisch auszudrücken, lassen wir alle Massen sich in dem Verhältniss $1 + \varepsilon$ vergrössern, wobei ε eine sehr kleine Zahl ist. Dann sind alle Aenderungen sehr klein, und man erhält für die entsprechende Aenderung von Φ':

$$\Delta \Phi' = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \Delta M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \Delta M_2' + \dots$$

$$= \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \varepsilon M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \varepsilon M_2' + \dots$$

Aber nach der Voraussetzung ist:

$$\Delta \Phi' = \varepsilon \Phi'.$$

Folglich:

$$\Phi' = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} M_2' + \dots + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_\alpha'} M_\alpha'. \tag{144}$$

Diese EULER'sche Gleichung lässt sich durch Differentiation noch in verschiedene andere Formen bringen. Die in ihr vorkommenden Differentialcoeffizienten $\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'}$, $\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'}$, ... hängen offenbar nur von der inneren Beschaffenheit der Phase, nicht von ihrer Gesammtmasse ab, da sich bei einer entsprechenden Veränderung in ihnen Zähler und Nenner in gleichem Verhältniss ändert.

Was für die erste Phase gilt, lässt sich ohne Weiteres auf jede andere Phase übertragen.

§ 202. Mit Benutzung von (142) lautet nun die Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta \Phi' + \delta \Phi'' + \dots + \delta \Phi^\beta = 0 \tag{145}$$

oder, da Temperatur und Druck nicht variirt werden:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \delta M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \delta M_2' + \dots + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_\alpha'} \delta M_\alpha' \\
&+ \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} \delta M_1'' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} \delta M_2'' + \dots + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_\alpha''} \delta M_\alpha'' \\
&+ \dots\dots\dots\dots\dots \\
&+ \frac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_1^\beta} \delta M_1^\beta + \frac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_2^\beta} \delta M_2^\beta + \dots + \frac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_\alpha^\beta} \delta M_\alpha^\beta = 0.
\end{aligned} \tag{146}$$

Wären die Variationen der Massen ganz beliebig, so würde diese Gleichung nur dann erfüllt, wenn sämmtliche Coefficienten der Variationen einzeln gleich Null wären. Nun aber besteht zwischen diesen nach § 200 die Bedingung, dass:

$$\left.\begin{array}{l} M_1 = M_1' + M_1'' + \ldots + M_1^\beta \\ M_2 = M_2' + M_2'' + \ldots + M_2^\beta \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ M_\alpha = M_\alpha' + M_\alpha'' + \ldots + M_\alpha^\beta \end{array}\right\} \qquad (147)$$

also bei irgend einer möglichen Veränderung des Systems:

$$\left.\begin{array}{l} 0 = \delta M_1' + \delta M_1'' + \ldots + \delta M_1^\beta \\ 0 = \delta M_2' + \delta M_2'' + \ldots + \delta M_2^\beta \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ 0 = \delta M_\alpha' + \delta M_\alpha'' + \ldots + \delta M_\alpha^\beta \end{array}\right\} \qquad (148)$$

Daraus folgt als nothwendige und hinreichende Bedingung für das Verschwinden des Ausdrucks (146):

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} = \dfrac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} = \ldots = \dfrac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_1^\beta} \\ \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} = \dfrac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} = \ldots = \dfrac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_2^\beta} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_\alpha'} = \dfrac{\partial \Phi''}{\partial M_\alpha''} = \ldots = \dfrac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_\alpha^\beta} \end{array}\right\} \qquad (149)$$

Dies sind für jeden unabhängigen Bestandtheil $\beta - 1$ Gleichungen, die im Gleichgewichtszustand erfüllt sein müssen; also für alle α unabhängigen Bestandtheile $\alpha(\beta - 1)$ Bedingungen. Jede dieser Gleichungen bezieht sich auf den Uebertritt eines unabhängigen Bestandtheils aus einer Phase in eine andere, sie spricht aus, dass das Gleichgewicht in Bezug auf diesen Uebertritt gesichert ist, dass also in der Natur gerade dieser Uebertritt nicht stattfindet. Wie es sein muss, hängt diese Bedingung nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen, nicht von ihrer Gesammtmasse ab.

Da man die auf einen bestimmten Bestandtheil bezüglichen, in einer einzelnen Reihe befindlichen Gleichungen beliebig umstellen kann, so folgt daraus der Satz: Befindet sich eine Phase in

Bezug auf einen bestimmten Bestandtheil mit zwei anderen Phasen im Gleichgewicht, so befinden sich in Bezug auf diesen Bestandtheil auch die beiden andern Phasen unter sich im Gleichgewicht (sie „coexistiren“). Nehmen wir dazu den schon oben (§ 197) hervorgehobenen Satz, dass jedes System im Gleichgewicht höchstens eine einzige gasförmige Phase besitzt, so ergibt sich daraus ganz allgemein, dass zwei coexistirende Phasen den nämlichen Dampf aussenden. Denn da die eine Phase nach der Voraussetzung mit der anderen Phase und selbstverständlich auch mit ihrem eigenen Dampf coexistirt, und zwar in Bezug auf jeden ihrer Bestandtheile, so coexistirt auch die andere Phase mit dem nämlichen Dampf. Man kann daher die Coexistenz von festen und flüssigen Phasen dadurch prüfen, dass man ihre Dämpfe vergleicht.

§ 203. Es ist nun leicht zu sehen, wie sich im Allgemeinen der Gleichgewichtszustand des Systems aus den von vornherein gegebenen äusseren Bedingungen (147) und den Gleichgewichtsbedingungen (149) bestimmt. Die Zahl der ersten beträgt α, die der zweiten $\alpha(\beta - 1)$, also zusammen $\alpha\beta$ Gleichungen. Andrerseits hängt der Zustand der β Phasen von $\alpha\beta + 2$ Variabeln ab, nämlich ausser von den $\alpha\beta$ Massen $M_1', \dots. M_\alpha^\beta$ noch von der Temperatur ϑ und dem Druck p. Es bleiben daher, wenn alle Bedingungen erfüllt sind, noch zwei Variable unbestimmt. Im Allgemeinen wird man also sowohl die Temperatur als auch den Druck ganz beliebig wählen können; es gibt aber, wie sogleich gezeigt werden wird, spezielle Fälle, in denen Temperatur und Druck nicht mehr willkührlich sind, so dass dann zwei andere Variable, etwa Gesammtvolumen und Gesammtenergie des Systems, unbestimmt bleiben. Verfügt man willkührlich über ihre Werthe, so ist dann der Gleichgewichtszustand des Systems in allen Stücken bestimmt.

§ 204. Scheiden wir nun die $\alpha\beta + 2$ Variabeln, von denen der Zustand des Systems abhängt, in solche, welche nur die innere Beschaffenheit der Phasen betreffen (innere Variable) und in solche, welche nur die Gesammtmassen der Phasen bestimmen (äussere Variable). Die Anzahl der ersteren ist $(\alpha - 1)\beta + 2$, nämlich in jeder der β Phasen die $\alpha - 1$ Verhältnisse der α in ihr enthaltenen unabhängigen Bestandtheile zu einander,

und ausserdem Temperatur und Druck; die Anzahl der letzteren ist β, nämlich die Gesammtmassen aller Phasen. Zusammen:

$$(\alpha - 1)\,\beta + 2 + \beta = \alpha\beta + 2\,.$$

Nun enthalten die $\alpha(\beta - 1)$ Gleichungen (149) nach dem dort Gesagten nur innere Variable, also bleiben nach Befriedigung dieser Gleichungen von der Gesammtzahl der inneren Variabeln noch

$$[(\alpha - 1)\beta + 2] - [\alpha(\beta - 1)] = \alpha - \beta + 2$$

als unbestimmt zurück. Diese Zahl kann nicht negativ sein; denn sonst würden die inneren Variabeln des Systems nicht ausreichen, um die Gleichungen (149) alle zu befriedigen; es muss also sein:

$$\beta \leqq \alpha + 2\,,$$

d. h. die Zahl der Phasen kann die Zahl der unabhängigen Bestandtheile höchstens um 2 übertreffen, oder: ein System von α unabhängigen Bestandtheilen kann höchstens $\alpha + 2$ Phasen bilden. Im Grenzfall: $\beta = \alpha + 2$ reicht die Anzahl der inneren Variabeln gerade aus, um die inneren Gleichgewichtsbedingungen (149) zu erfüllen, ihre Werthe sind dann im Gleichgewichtszustand vollkommen bestimmt, ganz unabhängig von den gegebenen äusseren Bedingungen. Mit jeder Phase weniger wächst dann die Zahl der noch unbestimmten inneren Variabeln um Eins.

Dieser, zuerst von Gibbs ausgesprochene, gewöhnlich als „Phasenregel" bezeichnete Satz hat besonders durch die Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom eine weitgehende experimentelle Bestätigung erhalten.

§ 205. Betrachten wir zunächst den Grenzfall:

$$\beta = \alpha + 2\,.$$

Dann sind sämmtliche innere Variable vollständig bestimmt, sie bilden einen „$(\alpha + 2)$fachen Punkt". Durch Abänderung der äusseren Bedingungen, wie z. B. durch Wärmezufuhr, Compression, weiteren Zusatz von Substanzmengen, werden nur die Gesammtmassen der Phasen, nicht aber ihre innere Beschaffenheit, einschliesslich Temperatur und Druck, alterirt. Dies gilt solange, bis etwa eine der Phasen die Masse Null annimmt und somit ganz aus dem System verschwindet.

Für $\alpha = 1$ hat man hier $\beta = 3$, d. h. ein einziger Bestandtheil kann sich höchstens in 3 Phasen spalten und bildet dann einen 3fachen Punkt. Ein Beispiel für diesen Fall liefert eine Substanz, die sich in 3 Aggregatzuständen nebeneinander befindet, wie im vorigen Capitel ausführlich untersucht wurde. Für Wasser ist z. B., wie § 187 gezeigt wurde, im 3fachen Punkt die Temperatur 0,0074° C., der Druck 4,62 mm Quecksilber. Die 3 Phasen brauchen aber nicht verschiedenen Aggregatzuständen anzugehören, so z. B. gibt es Substanzen, wie Schwefel, die im festen Zustand verschiedene Modificationen bilden können. Dann stellt jede Modification eine besondere Phase dar, und es gilt der Satz, dass, wenn zwei Modificationen einer Substanz mit einer dritten Phase derselben Substanz, etwa mit ihrem Dampfe, coexistiren sollen, dies nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und bei einem ganz bestimmten Druck geschehen kann.

Für $\alpha = 2$ erhält man einen vierfachen Punkt. So liefern die beiden unabhängigen Bestandtheile SO_2 (schweflige Säure) und H_2O die vier coexistirenden Phasen: $SO_2 \cdot 7H_2O$ fest, SO_2 in H_2O gelöst flüssig, SO_2 flüssig, SO_2 gasförmig, Temperatur 12,1° C. Druck 1770 mm Quecksilber. Die Frage, ob SO_2 in wässriger Lösung ein Hydrat bildet, berührt nach der Auseinandersetzung im § 198 die Bedeutung der Phasenregel in keiner Weise.

Ferner liefern $\alpha = 3$ unabhängige Bestandtheile, wie Na_2SO_4, $MgSO_4$ und H_2O, einen fünffachen Punkt, nämlich das Doppelsalz $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Astrakanit), die beiden einfachen Salze krystallisirt, wässrige Lösung und Wasserdampf, Temperatur 22° C. Druck 19,6 mm Quecksilber.

§ 206. Nehmen wir weiter den Fall:

$$\beta = \alpha + 1,$$

d. h. die α unabhängigen Bestandtheile bilden $\alpha + 1$ Phasen. Dann ist die innere Beschaffenheit aller Phasen durch eine einzige Variable vollkommen bestimmt, etwa durch die Temperatur oder durch den Druck. Dieser Fall wird gewöhnlich als der des „vollständig heterogenen“ Gleichgewichts bezeichnet.

Für $\alpha = 1$ ergibt sich hier $\beta = 2$: ein einziger unabhängiger Bestandtheil in zwei Phasen, z. B. als Flüssigkeit und Dampf. Sowohl der Druck als auch die Dichtigkeit der Flüssigkeit und

des Dampfes hängen allein von der Temperatur ab, wie schon im vorigen Capitel gezeigt wurde. Hieher gehört auch die mit chemischer Zersetzung verbundene Verdampfung, insofern das System nur einen einzigen unabhängigen Bestandtheil enthält, wie z. B. die Verdampfung von festem NH_4Cl (Salmiak). Solange nicht Salzsäure- oder Ammoniakdampf im Ueberschuss zugegen sind, entspricht jeder Temperatur ϑ eine ganz bestimmte Dissociationsspannung p.

Für $\alpha = 2$ wird $\beta = 3$, wie z. B., wenn eine Salzlösung zugleich mit ihrem Dampf und mit dem festen Salz in Berührung ist, oder wenn zwei nicht in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten (Aether und Wasser) sich zusammen unter ihrem gemeinsamen Dampf befinden. Dampfdruck, Dichte und Concentration in jeder Phase sind dann Funktionen der Temperatur allein.

§ 207. Ausser der Temperatur wird auch der Druck häufig als diejenige Variable angenommen, durch welche beim vollständig heterogenen Gleichgewicht die innere Beschaffenheit aller Phasen bestimmt ist, namentlich bei solchen Systemen, welche keine gasförmige Phase besitzen, den sogenannten „condensirten“ Systemen. Denn bei diesen Systemen ist der Einfluss des Druckes auf den Zustand aller Phasen unter gewöhnlichen Umständen so gering, dass man dann ohne merklichen Fehler den Druck als gegeben und etwa gleich dem einer Atmosphäre annehmen kann. Daher liefert hiefür die Phasenregel den Satz: Ein condensirtes System von α unabhängigen Bestandtheilen kann höchstens $\alpha + 1$ Phasen bilden und ist dann in seiner inneren Beschaffenheit, einschliesslich der Temperatur, vollkommen bestimmt. Ein Beispiel für $\alpha = 1$, $\beta = 2$ ist der Schmelzpunkt einer Substanz, ein anderes Beispiel ist der sogenannte Umwandlungspunkt, falls eine Substanz in zwei allotropen Modificationen existiren kann. Für $\alpha = 2$, $\beta = 3$ dient als Beispiel der Punkt, wo sich aus einer Salzlösung das Kryohydrat (Eis neben festem Salz) ausscheidet, oder auch, wie für Arsenbromür und Wasser, der Punkt, wo aus zwei sich berührenden flüssigen Schichten ein fester Bestandtheil sich niederzuschlagen beginnt, für $\alpha = 3$, $\beta = 4$ der Punkt, wo eine Lösung zweier Salze, die fähig sind ein Doppelsalz zu bilden, sowohl mit den einfachen Salzen als auch mit dem Doppelsalz in Berührung ist, u. s. w.

§ 208. Wenn ferner:

$$\beta = \alpha,$$

so bilden α unabhängige Bestandtheile α Phasen. Dann ist die innere Beschaffenheit aller Phasen noch von 2 · Variabeln abhängig, z. B. von Temperatur und Druck. Ein Beispiel für $\alpha = 1$ liefert jede Substanz in homogenem Zustand, eins für $\alpha = 2$ eine flüssige Lösung eines Salzes in Berührung mit ihrem Dampf. Durch Temperatur und Druck ist die Concentration sowohl in der Lösung als auch im Dampf bestimmt. Häufig werden nicht Temperatur und Druck, sondern statt dessen die Concentration der flüssigen Lösung, entweder zusammen mit der Temperatur, oder zusammen mit dem Druck, als die beiden unabhängigen Variabeln genommen. Im ersteren Falle sagt man, dass eine Lösung von beliebig gewählter Concentration bei beliebig gewählter Temperatur einen Dampf von bestimmter Zusammensetzung und von bestimmter Spannung aussendet; im zweiten Falle sagt man, dass eine Lösung von beliebig gewählter Concentration bei beliebig gewähltem Druck einen bestimmten Siedepunkt besitzt, bei dem ein Dampf von bestimmter Zusammensetzung abdestillirt.

Ganz entsprechende Gesetzmässigkeiten ergeben sich, wenn die zweite Phase nicht dampfförmig, sondern fest (Salz, Eis) oder flüssig ist, wie bei zwei Flüssigkeiten, die sich nicht in allen Verhältnissen mischen. Immer hängt die innere Beschaffenheit der beiden Phasen, also im letzten Beispiel auch die Concentrationen in den beiden über einander geschichteten Lösungen, von zwei Variabeln ab, etwa Druck und Temperatur. Wenn in einem speziellen Fall diese Concentrationen einander gleich werden, erhält man eine Erscheinung, die ganz analog ist dem Phänomen des kritischen Punktes bei einer homogenen Substanz (kritische Lösungstemperatur zweier Flüssigkeiten).

§ 209. Betrachten wir endlich noch kurz den Fall:

$$\beta = \alpha - 1.$$

Hier ist die Zahl der Phasen um Eins geringer als die der unabhängigen Bestandtheile, und die innere Beschaffenheit aller Phasen hängt also ausser von Temperatur und Druck noch von einer dritten willkührlich zu wählenden Variabeln ab. So ist z. B. $\alpha = 3$, $\beta = 2$ für eine wässrige Lösung zweier isomorpher Substanzen (Kaliumchlorat und Thalliumchlorat) in Berührung mit

einem Mischkrystall. Bei Atmosphärendruck und einer bestimmten Temperatur wird je nach der Zusammensetzung des Mischkrystalls die Concentration der Lösung eine verschiedene sein, so dass man von einer gesättigten Lösung der beiden Substanzen von bestimmter Zusammensetzung garnicht sprechen kann. Erst wenn ausser dem Mischkrystall sich noch eine zweite feste Phase, etwa ein zweiter anders beschaffener Mischkrystall, aus der Lösung niederschlägt, wird die innere Beschaffenheit des Systems durch Temperatur und Druck allein bestimmt. Die experimentelle Untersuchung der Gleichgewichtszustände solcher Systeme kann auch umgekehrt dazu dienen, um an der Hand der Phasenregel zu entscheiden, ob ein aus einer Lösung zweier Stoffe erhaltener fester Niederschlag der beiden Stoffe eine einzige Phase, also z. B. einen Mischkrystall von veränderlicher Concentration, bildet, oder ob die beiden Stoffe in zwei räumlich aneinandergrenzenden Phasen anzunehmen sind. Denn offenbar trifft die zweite oder die erste Annahme zu, je nachdem die Concentration der angrenzenden Lösung bei bestimmter Temperatur und Druck eine ganz bestimmte ist oder nicht.

§ 210. Wenn die Ausdrücke der Funktionen Φ', Φ'', ... für jede einzelne Phase bekannt sind, so kann man aus den Gleichungen (149) unmittelbar alle Einzelheiten eines Gleichgewichtszustandes des Systems entnehmen. Jenes ist aber bis jetzt durchaus nicht der Fall; wenigstens lässt sich über die Abhängigkeit jener Funktionen von den Massen der in den einzelnen Phasen enthaltenen Bestandtheile im Allgemeinen nur das aussagen, was schon oben (§ 201) hervorgehoben wurde, dass sie nämlich homogen und vom ersten Grade sind. Was dagegen ihre Abhängigkeit von Temperatur und Druck betrifft, so ist diese insofern bekannt, als sich die Differentialquotienten nach ϑ und p unmittelbar angeben lassen, und dieser Umstand gestattet weitgehende Schlüsse zu ziehen in Bezug auf die Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur und Druck.

Da nämlich zunächst für die erste Phase nach (143)

$$\Phi' = S' - \frac{U' + pV'}{\vartheta},$$

so ist für irgend eine unendlich kleine Zustandsänderung:

$$d\Phi' = dS' - \frac{dU' + p\,dV' + V'dp}{\vartheta} + \frac{U' + pV'}{\vartheta^2}\,d\vartheta.$$

Nehmen wir nun an, dass die Zustandsänderung nur durch Aenderungen von ϑ und p, nicht aber durch solche der Massen M_1', M_2', ... M_α' bedingt ist, so gilt nach (60) die Beziehung:

$$d S' = \frac{d U' + p\, d V'}{\vartheta}.$$

Folglich:

$$d \Phi' = \frac{U' + p V'}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{V' d p}{\vartheta}$$

und daraus geht unmittelbar hervor:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial \vartheta} = \frac{U' + p V'}{\vartheta^2}, \qquad \frac{\partial \Phi'}{\partial p} = -\frac{V'}{\vartheta}.$$

Aehnliches gilt für jede andere Phase, und somit auch für das ganze System, als Summe aller Phasen:

$$(150) \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = \frac{U + p V}{\vartheta^2}, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = -\frac{V}{\vartheta}.$$

§ 211. Die letzten Beziehungen können wir benutzen, um ein allgemeines Gesetz in Bezug auf die Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur und Druck aufzustellen. Zu diesem Zweck wollen wir im Folgenden unterscheiden zwischen zwei verschiedenartigen unendlich kleinen Zustandsänderungen. Das Zeichen δ soll sich, ganz wie bisher, auf irgend eine virtuelle, mit den gegebenen äusseren Bedingungen verträgliche, und daher den Gleichungen (148) entsprechende Aenderung der Massen M_1', M_2', ... M_α^β beziehen, wobei aber Temperatur und Druck constant bleiben, d. h. $\delta\vartheta = 0$ und $\delta p = 0$. Den Gleichgewichtsbedingungen (149) braucht der so variirte Zustand nicht zu genügen. Dagegen soll sich das Zeichen d auf eine wirklich vorgenommene Veränderung, nämlich auf einen dem ursprünglichen unendlich nahe gelegenen zweiten Gleichgewichtszustand beziehen, bei dem auch alle äusseren Bedingungen, einschliesslich Temperatur und Druck, in von vorneherein willkührlicher Weise geändert sein können.

Es handelt sich nun darum, auch für den zweiten Zustand die Bedingungen des Gleichgewichts festzustellen, und sie mit den für den ursprünglichen Zustand gültigen zu vergleichen. Zunächst haben wir für den letzteren als Bedingung des Gleichgewichts, wie oben:

$$\delta \Phi = 0.$$

Sodann für den zweiten Zustand:

$$\delta(\Phi + d\,\Phi) = 0\,,$$

daraus:

$$\delta\, d\,\Phi = 0\,. \tag{151}$$

Nun ist:

$$d\,\Phi = \frac{\partial\,\Phi}{\partial\,\vartheta}\,d\,\vartheta + \frac{\partial\,\Phi}{\partial\,p}\,d\,p + \sum^{\beta} \frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_1'}\,d\,M_1' + \frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_2'}\,d\,M_2' + \ldots,$$

wobei das Zeichen $\sum$ die Summirung über alle β Phasen des Systems bedeuten soll, während die Summirung über die α unabhängigen Bestandtheile einer einzelnen Phase besonders ausgeschrieben ist. Oder nach (150):

$$d\,\Phi = \frac{U + p\,V}{\vartheta^2}\,d\,\vartheta - \frac{V}{\vartheta}\,d\,p + \sum^{\beta} \frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_1'}\,d\,M_1' + \frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_2'}\,d\,M_2' + \ldots$$

Folglich geht die Gleichgewichtsbedingung (151) über in:

$$\frac{\delta\,U + p\,\delta\,V}{\vartheta^2}\,d\,\vartheta - \frac{\delta V}{\vartheta}\,d\,p + \sum^{\beta} d\,M_1'\,\delta\,\frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_1'} + d\,M_2'\,\delta\,\frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_2'} + \ldots = 0. \tag{152}$$

Es fallen nämlich alle von der Variation der Differentiale $d\,\vartheta$, $d\,p$, $d\,M_1'$, $d\,M_2'$, ... herrührenden Glieder weg: die ersten beiden, weil $\delta\,\vartheta = 0$ und $\delta\,p = 0$, alle übrigen, weil in der Gesammtsumme:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_1'}\,\delta\,d\,M_1' + \frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_2'}\,\delta\,d\,M_2' + \ldots \\
+ &\frac{\partial\,\Phi''}{\partial\,M_1''}\,\delta\,d\,M_1'' + \frac{\partial\,\Phi''}{\partial\,M_2''}\,\delta\,d\,M_2'' + \ldots \\
+ &\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\
+ &\frac{\partial\,\Phi^\beta}{\partial\,M_1^\beta}\,\delta\,d\,M_1^\beta + \frac{\partial\,\Phi^\beta}{\partial\,M_2^\beta}\,\delta\,d\,M_2^\beta + \ldots,
\end{aligned}$$

jede Vertikalkolumne für sich verschwindet. Denn z. B. für die erste Kolumne ist nach (149):

$$\frac{\partial\,\Phi'}{\partial\,M_1'} = \frac{\partial\,\Phi''}{\partial\,M_1''} = \ldots = \frac{\partial\,\Phi^\beta}{\partial\,M_1^\beta}\,,$$

und ausserdem ist nach (148):

$$\begin{aligned}
&\delta\,d\,M_1' + \delta\,d\,M_1'' + \ldots + \delta\,d\,M_1^\beta \\
&\qquad = d(\delta\,M_1' + \delta\,M_1'' + \ldots + \delta\,M_1^\beta) = 0\,.
\end{aligned}$$

Nun bedeutet weiter $\delta U + p\,\delta V$ nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie die bei der virtuellen Zustandsänderung δ dem System von Aussen zugeführte Wärme Q, also lässt sich die Gleichung (152) auch schreiben:

$$(153)\quad \frac{Q}{\vartheta^2}\,d\vartheta - \frac{\delta V}{\vartheta}\,dp + \sum^{\beta} dM_1'\,\delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} + dM_2'\,\delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} + \dots = 0.$$

Hierin ist das Gesetz der Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur, Druck und von den Massen der unabhängigen Bestandtheile des Systems ausgesprochen. Man ersieht daraus zunächst, dass der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht wesentlich abhängt von der Wärmetönung, welche bei einer virtuellen isothermen und isopiestischen Zustandsänderung eintritt. Ist diese gleich Null, so fällt das Glied mit $d\vartheta$ fort, und eine Aenderung der Temperatur führt gar keine Störung des Gleichgewichts herbei; wechselt Q das Vorzeichen, so wechselt auch der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht sein Vorzeichen. Ganz Aehnliches gilt in Bezug auf den Einfluss des Druckes, welcher seinerseits wesentlich durch die Volumenänderung δV bedingt ist, die durch eine virtuelle isotherme und isopiestische Zustandsänderung hervorgerufen wird.

§ 212. Die Gleichung (153) soll nun auf einige spezielle Fälle angewendet werden, zunächst auf solche des vollständig heterogenen Gleichgewichts, welche nach § 206 charakterisirt werden durch die Beziehung:

$$\beta = \alpha + 1\,.$$

Die innere Beschaffenheit aller Phasen, einschliesslich des Druckes, ist hier durch die Temperatur allein bestimmt; daher bringt z. B. eine isothermische unendlich langsame Compression des Systems nur in den Gesammtmassen der Phasen, nicht aber in deren Zusammensetzung, und auch nicht im Druck, eine Aenderung hervor. Eine derartige Aenderung nun, die also in diesem speziellen Falle zu einem neuen Gleichgewichtszustand führt, wollen wir als virtuelle Zustandsänderung δ wählen. Dann bleibt ausser der Temperatur und dem Druck auch die innere Beschaffenheit aller Phasen unvariirt, und die Variationen der Funktionen $\frac{\partial \Phi}{\partial M_1'}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial M_2'}$, ... werden alle gleich Null, da diese

Grössen nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen abhängen. Dadurch geht die Gleichung (153) über in:

$$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{Q}{\vartheta \cdot \delta V}, \tag{154}$$

d. h. die durch eine virtuelle Zustandsänderung, bei der die innere Beschaffenheit aller Phasen ungeändert bleibt, bedingte Wärmetönung, dividirt durch die entsprechende Volumenänderung des Systems und durch die absolute Temperatur, ergibt die Aenderung des Gleichgewichtsdrucks mit der Temperatur. Ist Wärmezufuhr von Aussen mit Volumenvergrösserung des Systems verbunden, wie bei der Verdampfung, so steigt der Gleichgewichtsdruck mit der Temperatur, im entgegengesetzten Fall, wie beim Schmelzen des Eises, sinkt er mit steigender Temperatur.

§ 213. Für einen einzigen unabhängigen Bestandtheil: $\alpha = 1$, also $\beta = 2$, führt die letzte Gleichung unmittelbar zu den im vorigen Capitel ausführlich behandelten Gesetzen der Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationswärme. Bildet z. B. die Flüssigkeit die erste Phase, der Dampf die zweite, und bezeichnet r die Verdampfungswärme der Masseneinheit, so ist:

$$Q = r\,\delta M''$$
$$\delta V = (v'' - v')\,\delta M'',$$

worin v' und v'' die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf, $\delta M''$ die bei einer virtuellen isothermen und isopiestischen Zustandsänderung gebildete Menge Dampf bedeutet. Mithin aus (154):

$$r = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta}(v'' - v')$$

identisch mit der Gleichung (111).

Selbstverständlich sind hier auch Fälle chemischer Umsetzungen mit einbegriffen, insofern das System einen einzigen unabhängigen Bestandtheil in zwei Phasen enthält, wie z. B. die zuerst von Horstmann daraufhin untersuchte Verdampfung von Salmiak, wobei Zersetzung in Salzsäure und Ammoniakdampf stattfindet (§ 206), oder die Verdampfung von carbaminsaurem Ammoniak, wobei Zersetzung in Ammoniak und Kohlensäure eintritt. Dann bedeutet in der letzten Gleichung r die Dissociationswärme, p die allein von der Temperatur abhängige Dissociationsspannung.

§ 214. Wir wollen das vollständig heterogene Gleichgewicht auch noch für zwei unabhängige Bestandtheile betrachten:

$$\alpha = 2 \qquad \beta = 3,$$

z. B. Wasser (Index 1) und ein Salz (Index 2) in drei Phasen, von denen die erste eine flüssige Lösung (Masse des Wassers M_1', des Salzes M_2'), die zweite Wasserdampf (Masse M_1''), die dritte festes Salz (Masse M_2''') sein möge. Dann ist für eine virtuelle Zustandsänderung:

$$\delta M_1' + \delta M_1'' = 0 \quad \text{und} \quad \delta M_2' + \delta M_2''' = 0.$$

Nach der Phasenregel ist sowohl die Concentration der Lösung:

$$\frac{M_2'}{M_1'} = c,$$

als auch der Dampfdruck p Funktion der Temperatur ϑ allein, und nach Gleichung (154) ist die während einer unendlich kleinen virtuellen Zustandsänderung, bei der ϑ, p und c ungeändert bleiben, von Aussen zugeführte Wärme:

$$Q = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot \delta V. \tag{155}$$

Wir lassen nun die virtuelle Zustandsänderung darin bestehen, dass eine unendlich kleine Wassermenge:

$$\delta M_1'' = -\delta M_1'$$

aus der Lösung verdampft. Dann fällt gleichzeitig, da ausser ϑ und p auch die Concentration c unvariirt bleibt, die Salzmenge:

$$\delta M_2''' = -\delta M_2' = -c\,\delta M_1' = c\,\delta M_1''$$

aus der Lösung aus, und die Variationen aller Massen sind auf $\delta M_1''$ zurückgeführt.

Das Gesammtvolumen des Systems:

$$V = v'(M_1' + M_2') + v'' M_1'' + v''' M_2''',$$

worin v', v'' und v''' die spezifischen Volumina der drei Phasen bedeuten, wird bei der Variation vergrössert um:

$$\delta V = v'(\delta M_1' + \delta M_2') + v''\,\delta M_1'' + v'''\,\delta M_2'''$$

$$\delta V = [(v'' + c\,v''') - (1 + c)\,v']\,\delta M_1''. \tag{156}$$

Nennen wir nun r die Wärmemenge, welche dem System von Aussen zuzuführen ist, damit bei constanter Temperatur, Druck und Concentration die Masseneinheit Wasser aus der Lösung verdampft und gleichzeitig die entsprechende Menge Salz ausscheidet, so ist in (155) zu setzen:

$$Q = r\,\delta M_1''$$

und wir erhalten:

$$r = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta}(v'' + c\,v''' - (1 + c)\,v').$$

Eine in manchen Fällen gut brauchbare Annäherungsformel erhält man, wenn man die spezifischen Volumina der Lösung v' und des festen Salzes v''' gegen das des Dampfes v'' vernachlässigt und ausserdem für letzteren den idealen Gaszustand voraussetzt. Dann ist nach (14):

$$v'' = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{p}$$

(R Gasconstante, m Molekulargewicht des Dampfes)

und es wird:

$$r = \frac{R}{m}\vartheta^2 \frac{d \log p}{d\vartheta}. \tag{157}$$

§ 215. r ist zugleich auch umgekehrt die Wärmemenge, welche nach Aussen abgegeben wird, wenn sich die Masseneinheit Wasserdampf mit der dazu erforderlichen Menge festem Salz bei constanter Temperatur und Druck zu gesättigter Lösung vereinigt.

Statt die Vereinigung direkt vorzunehmen, kann man auch die Masseneinheit Wasserdampf zunächst isolirt zu reinem Wasser condensiren, und dann das Salz im flüssigen Wasser auflösen. Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie ist, wenn in beiden Fällen der Anfangszustand und der Endzustand des Systems derselbe ist, auch die Summe der vom System im Ganzen abgegebenen Wärme und Arbeit in beiden Fällen die gleiche.

Im ersten Falle (direkte Vereinigung) haben wir für die bei der Condensation nach Aussen abgegebene Wärme: r, für die nach Aussen abgegebene Arbeit: $-p\frac{\delta V}{\delta M_1''}$, also für die Summe beider, nach (157) und (156), mit den schon benutzten Annäherungen:

(158) $$\frac{R}{m}\vartheta^2\frac{d\log p}{d\vartheta}-p\,v''.$$

Berechnen wir jene Summe nun auch für den zweiten Fall. Zunächst ist zu bemerken, dass der Wasserdampf über der Lösung im Allgemeinen nicht denselben Druck besitzen wird wie über reinem Wasser bei derselben Temperatur, sondern einen anderen, und zwar keinesfalls einen grösseren, sondern einen kleineren, weil sonst der Dampf über der Lösung übersättigt wäre. Bezeichnen wir also den Druck des bei der Temperatur ϑ gesättigten Wasserdampfes über reinem Wasser mit p_0, so ist $p < p_0$.

Wir bringen nun zunächst die Masseneinheit Wasserdampf vom Drucke p und dem Volumen v'' durch isothermische Compression auf den Druck p_0 mit dem spezifischen Volumen v_0'', und somit in den Zustand der Sättigung. Dabei wird positive Wärme und negative Arbeit nach Aussen abgegeben. Die Summe beider Beträge, welche zugleich die Abnahme der Energie des Dampfes angibt, ist gleich Null, wenn wir wieder annehmen, dass der Dampf sich wie ein ideales Gas verhält, dass also seine Energie bei constant gehaltener Temperatur ungeändert bleibt. Hierauf condensiren wir den Wasserdampf vom Volumen v_0'' bei constanter Temperatur ϑ und constantem Druck p_0 zu reinem Wasser. Die Summe der hiebei nach Aussen abgegebenen Wärme und Arbeit ergibt sich mit Hilfe der Gleichung (112) zu:

(159) $$\frac{R}{m}\vartheta^2\frac{d\log p_0}{d\vartheta}-p_0\,v_0''.$$

Um weiter das flüssige Wasser vom Drucke p_0 wieder auf den Druck p zu bringen, sind keine merklichen äusseren Wirkungen erforderlich.

Endlich lösen wir in der so erhaltenen Masseneinheit von flüssigem Wasser bei constanter Temperatur ϑ und constantem Druck p soviel Salz auf, als zur Sättigung der Lösung dient, und erhalten dabei als Summe der nach Aussen abgegebenen Wärme und Arbeit einfach die Lösungswärme:

(160) $$\lambda,$$

da der Betrag der äusseren Arbeit ganz zu vernachlässigen ist. Die Summe der Ausdrücke (159) und (160) ist nach dem ersten

Hauptsatz der Wärmetheorie gleich dem Ausdruck (158). Wir haben daher:

$$\frac{R}{m}\vartheta^2\frac{d\log p_0}{d\vartheta} - p_0 v_0'' + \lambda = \frac{R}{m}\vartheta^2\frac{d\log p}{d\vartheta} - p v''$$

oder, wenn das BOYLE'sche Gesetz: $p_0 v_0'' = p v''$ benutzt wird:

$$\lambda = \frac{R}{m}\vartheta^2\frac{d}{d\vartheta}\log\frac{p}{p_0}. \tag{161}$$

Diese zuerst von KIRCHHOFF aufgestellte Formel ergibt die Wärmetönung (abgegebene Wärme) bei der Auflösung von soviel Salz in 1 gr reinem Wasser, als zur Sättigung der entstehenden Lösung erforderlich ist.

Um λ in Calorieen auszudrücken, hat man die Gasconstante R noch mit dem mechanischen Wärmeäquivalent a zu dividiren, also nach (34) an Stelle von R 1,97 zu setzen. Dies ergibt mit $m = 18$:

$$\lambda = 0{,}11\,\vartheta^2\frac{d}{d\vartheta}\log\frac{p}{p_0}\text{ cal.}$$

Hiebei ist noch besonders zu beachten, dass p, der Dampfdruck über der mit Salz gesättigten Lösung, insofern Funktion der Temperatur allein ist, als auch die Concentration c der gesättigten Lösung sich mit der Temperatur in bestimmter Weise ändert.

Die im Laufe der Rechnung vorgenommenen Vernachlässigungen lassen sich im Bedarfsfalle ohne jede Schwierigkeit an den einzelnen Stellen verbessern.

§ 216. Wir gehen nun zur Behandlung des wichtigen Falles über, dass zwei unabhängige Bestandtheile (1) und (2) sich in zwei Phasen befinden:

$$\alpha = 2 \qquad \beta = 2$$

und entwickeln zunächst die Gleichgewichtsbedingungen unter der allgemeinsten Voraussetzung, dass beide Bestandtheile in beiden Phasen mit merklichen Mengen enthalten sind, nämlich in der ersten Phase mit den Massen M_1' und M_2', in der zweiten Phase mit den Massen M_1'' und M_2''.

Die inneren Variabeln des Systems sind ausser der Temperatur und dem Druck die Concentrationen des zweiten Bestandtheils in beiden Phasen:

(162) $$c' = \frac{M_2'}{M_1'} \quad \text{und} \quad c'' = \frac{M_2''}{M_1''},$$

und nach der Phasenregel sind von den 4 Variabeln ϑ, p, c', c'' zwei willkührlich, die andern dadurch bestimmt.

Bei irgend einer mit den äusseren Bedingungen vorgenommenen Aenderung ergibt sich nach (153) folgendes Gesetz für die Verschiebung des Gleichgewichts:

$$\frac{Q}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{\delta V}{\vartheta} dp + dM_1' \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} + dM_2' \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'}$$

(163) $$+ dM_1'' \delta \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} + dM_2'' \delta \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} = 0.$$

Hierin ist für die erste Phase:

(164) $$\begin{cases} \delta \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} = \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} \delta M_1' + \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} \delta M_2' \\ \delta \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} = \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} \delta M_1' + \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2} \delta M_2'. \end{cases}$$

Zwischen den Abgeleiteten von Φ' nach M_1' und M_2' bestehen gewisse einfache Beziehungen. Da nämlich nach (144):

$$\Phi' = M_1' \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} + M_2' \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'},$$

so folgt durch partielle Differentiation nach M_1' und nach M_2':

$$0 = M_1' \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} + M_2' \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'}$$

$$0 = M_1' \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} + M_2' \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2};$$

Setzen wir also zur Abkürzung:

(165) $$M_1' \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} = \varphi',$$

eine Grösse, die nur von der inneren Beschaffenheit der ersten Phase, also von ϑ, p und c', nicht aber von den Massen M_1' und M_2' einzeln abhängt, so ergibt sich:

(166) $$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} = \dfrac{\varphi'}{M_1'} \\ \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} = -\dfrac{M_2'}{M_1'^2} \varphi' \\ \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2} = -\dfrac{\varphi'}{M_2'}. \end{cases}$$

Ganz dieselben Gleichungen gelten, bei Einführung der entsprechenden Grösse:

$$\varphi'' = M_1'' \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''},$$

für die zweite Phase.

§ 217. Von den beiden Grössen φ' und φ'' lässt sich von vorneherein nur über das Vorzeichen etwas aussagen. Denn nach § 147 ist im stabilen Gleichgewicht Φ ein Maximum, sofern man nur Vorgänge bei constanter Temperatur und constantem Druck in Betracht zieht, d. h.

$$\delta^2 \Phi < 0. \tag{167}$$

Nun ist

$$\Phi = \Phi' + \Phi'',$$

also:

$$\delta \Phi = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \delta M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \delta M_2' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} \delta M_1'' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} \delta M_2''$$

und durch abermalige Variation:

$$\delta^2 \Phi = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} \delta M_1'^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} \delta M_1' \delta M_2' + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2} \delta M_2'^2$$
$$+ \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1''^2} \delta M_1''^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''} \delta M_1'' \delta M_2'' + \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_2''^2} \delta M_2''^2.$$

Führt man hierin nach (165) die Grössen φ' und φ'' ein, so ergibt sich:

$$\delta^2 \Phi = - M_2' \varphi' \left(\frac{\delta M_1'}{M_1'} - \frac{\delta M_2'}{M_2'}\right)^2 - M_2'' \varphi'' \left(\frac{\delta M_1''}{M_1''} - \frac{\delta M_2''}{M_2''}\right)^2,$$

und diese Beziehung zeigt, dass die Ungleichung (167) stets und nur dann erfüllt wird, wenn φ' und φ'' beide positiv sind.

§ 218. Im Ganzen sind in dem betrachteten System zwei Arten von virtuellen Zustandsänderungen möglich, indem entweder der erste oder der zweite Bestandtheil aus der ersten in die zweite Phase übergeht. Für die erste Aenderung haben wir:

$$\delta M_1' = - \delta M_1'' \qquad \delta M_2' = \delta M_2'' = 0, \tag{168}$$

für die zweite:

$$\delta M_1' = \delta M_1'' = 0 \qquad \delta M_2' = - \delta M_2''.$$

Wir wollen die dem System zugeführte Wärme Q und die Volumenänderung δV des Systems in dem ersten und in dem zweiten Falle durch die Indices 1 und 2 unterscheiden; dann reducirt sich für den ersten Fall das für eine Verschiebung des Gleichgewichts gültige Gesetz durch Combination von (163), (164), (168), (166) und (162) direkt auf folgende Form:

$$\frac{Q_1}{\vartheta^2}\,d\vartheta - \frac{\delta_1 V}{\vartheta}\,dp - \delta M_1''(\varphi'\,dc' - \varphi''\,dc'') = 0.$$

Führen wir noch zur Abkürzung die endlichen **Grössen ein:**

$$(169) \qquad r_1 = \frac{Q_1}{\delta M_1''}, \qquad s_1 = \frac{\delta_1 V}{\delta M_1''},$$

d. h. das Verhältniss der von Aussen zugeführten Wärme bez. der Volumenänderung des Systems zu der aus der ersten in die zweite Phase übergehenden Masse des ersten Bestandtheils, so ergibt sich:

$$(170) \qquad \frac{r_1}{\vartheta^2}\,d\vartheta - \frac{s_1}{\vartheta}\,dp - \varphi'\,dc' + \varphi''\,dc'' = 0.$$

Auf ganz demselben Wege findet man für den Uebergang des zweiten Bestandtheils aus der ersten in die zweite Phase, in entsprechender Bezeichnung:

$$(171) \qquad \frac{r_2}{\vartheta^2}\,d\vartheta - \frac{s_2}{\vartheta}\,dp + \varphi'\frac{dc'}{c'} - \varphi''\frac{dc''}{c''} = 0.$$

Durch diese beiden Gleichungen sind bei irgend einer Verschiebung des Gleichgewichts die vier Differentiale $d\vartheta$, dp, dc', dc'' aneinander geknüpft.

§ 219. Um eine Anwendung dieser Gesetze zu geben, betrachten wir z. B. ein System, welches besteht aus dem Gemisch zweier Flüssigkeiten (Wasser und Alkohol) in einer flüssigen, der ersten, und einer dampfförmigen, der zweiten, Phase. Dann sind nach der Phasenregel von den 4 Variabeln ϑ, p, c', c'' zwei bestimmt durch die beiden übrigen; z. B. ist sowohl die Spannkraft p als auch die Concentration c'' des Dampfes bestimmt durch die Temperatur und die Concentration c' des Flüssigkeitsgemisches, und man erhält demgemäss für beliebige Aenderungen $d\vartheta$ und dc' aus (170) und (171):

$$dp = \frac{\left(\frac{c''}{c'} - 1\right)\vartheta^2\varphi'\,dc' + (r_1 + c''r_2)\,d\vartheta}{(s_1 + c''s_2)\,\vartheta}$$

$$dc'' = \frac{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{c's_2}\right)\varphi'\,dc' - \left(\frac{r_1}{s_1} - \frac{r_2}{s_2}\right)\frac{d\vartheta}{\vartheta^2}}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{c''s_2}\right)\varphi''}.$$

Von den zahlreichen Folgerungen, die aus diesen beiden Gleichungen fliessen, sei hier nur auf einige hingewiesen.

Längs einer Isotherme ($d\vartheta = 0$) ist:

$$dp = \frac{\left(\frac{c''}{c'} - 1\right) \vartheta \varphi' d c'}{s_1 + c'' s_2} \tag{172}$$

$$d c'' = \frac{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{c' s_2}}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{c'' s_2}} \cdot \frac{\varphi'}{\varphi''} d c'. \tag{173}$$

Die Spannkraft p des Dampfes kann mit der Concentration c' der Flüssigkeitsmischung ab- oder zunehmen. Wenn p irgendwo ein Maximum oder Minimum aufweist, wie z. B. nach Konowalow für Propylalkohol und Wasser bei dem Mischungsverhältniss 77 zu 23, so ergibt sich hiefür $\frac{dp}{dc'} = 0$ und aus der Gleichung (172): $c' = c''$, d. h. die prozentische Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit ist die nämliche, oder: das Gemisch siedet constant. Wenn aber auf einer Isotherme p mit wachsendem c' zu- oder abnimmt, so ist die Zusammensetzung des Dampfes von der der Flüssigkeit verschieden, und zwar ist die Concentration des Bestandtheils 2 im Dampf grösser oder kleiner als in der Flüssigkeit ($c'' >$ oder $< c'$), je nachdem der Dampfdrück p mit wachsender Concentration dieses Bestandtheils zu- oder abnimmt. Dies ergibt sich unmittelbar aus (172), wenn man berücksichtigt, dass φ', sowie s_1, s_2 und c'' immer positiv ist.

Die Gleichung (173) lehrt, dass längs einer Isotherme die Concentrationen c' und c'' beider Phasen sich immer in gleichem Sinne ändern.

§ 220. Wir wollen uns bei den folgenden Anwendungen auf den speziellen Fall beschränken, dass der zweite Bestandtheil nur in der ersten Phase vorhanden ist:

$$c'' = 0 \quad \text{und daher auch} \quad d c'' = 0. \tag{174}$$

Den ersten Bestandtheil, welcher in der ersten Phase mit dem zweiten vereinigt, in der zweiten Phase rein enthalten ist, wollen wir hier als das „Lösungsmittel", den zweiten als den „gelösten Stoff" bezeichnen. (Vgl. dagegen unten § 249). Durch (174) wird die Gleichung (171) identisch erfüllt, und von (170) bleibt übrig:

$$\frac{r}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{s}{\vartheta} dp - \varphi\, d c = 0, \tag{175}$$

wenn wir der Einfachheit halber bei r_1 und s_1 den Index 1, und bei φ' und c' den Strich fortlassen.

Nehmen wir zunächst eine Lösung eines nichtflüchtigen Salzes in Berührung mit dem Dampf des Lösungsmittels. Wir wollen die Gleichung (175) nach drei Richtungen betrachten, je nachdem wir die Concentration c der Lösung, die Temperatur ϑ, oder den Druck p constant halten, und die Abhängigkeit der beiden übrigen Grössen voneinander betrachten.

§ 221. Constante Concentration. $dc = 0$.

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur ist nach (175):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_c = \frac{r}{\vartheta \cdot s}. \tag{176}$$

Hiebei kann man r kurz bezeichnen als die Verdampfungswärme der Lösung. Fasst man sie nicht, wie in (169) gefordert wird, als Verhältniss zweier unendlich kleiner Grössen auf, sondern bezieht sie direkt auf die Masseneinheit des Lösungsmittels, so muss man sich die Menge der Lösung so gross denken, dass ihre Concentration durch den Austritt der Masseneinheit des Lösungsmittels nicht merklich geändert wird. s kann man gewöhnlich einfach gleich dem Volumen der Masseneinheit des Dampfes: v setzen. Nimmt man ausserdem für diesen das Boyle-Gay Lussac'sche Gesetz als gültig an, so ergibt sich:

$$s = v = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{p} \tag{177}$$

und aus der letzten Gleichung:

$$r = \frac{R}{m}\vartheta^2\left(\frac{\partial \log p}{\partial \vartheta}\right)_c.$$

r ist zugleich auch umgekehrt die Wärmemenge, welche nach Aussen abgegeben wird, wenn sich die Masseneinheit des dampfförmigen Lösungsmittels bei constantem ϑ und p mit einer grossen Quantität der Lösung von der Concentration c vereinigt.

Statt die Vereinigung direkt vorzunehmen, kann man auch die Masseneinheit Dampf zunächst isolirt zum flüssigen reinen Lösungsmittel condensiren und dann damit die Lösung verdünnen. Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie ist, wenn in beiden Fällen der Anfangszustand und der Endzustand des Systems derselbe ist, auch die Summe der vom System im

Ganzen abgegebenen Wärme und Arbeit in beiden Fällen die gleiche.

Im ersten Fall haben wir für die Summe der nach Aussen abgegebenen Wärme und Arbeit:

$$r - p\,v = \frac{R}{m}\vartheta^2\left(\frac{\partial \log p}{\partial \vartheta}\right)_c - p\,v.$$

Im zweiten Falle haben wir, wenn wir genau ebenso verfahren, wie in § 215 beschrieben wurde, als Summe der bei der Condensation und der darauf folgenden Verdünnung nach Aussen abgegebenen Wärme und Arbeit:

$$\frac{R}{m}\vartheta^2\frac{d\log p_0}{d\vartheta} - p_0\,v_0 + \varDelta,$$

wobei p_0 der Druck, v_0 das spezifische Volumen des bei der Temperatur ϑ über reinem Lösungsmittel befindlichen Dampfes, $\varDelta$ die Verdünnungswärme der Lösung bezeichnet, d. h. die Wärmetönung (frei werdende Wärme) beim Zusatz der Masseneinheit des flüssigen Lösungsmittels zu einer grossen Quantität der Lösung von beliebig gegebener Concentration c. Da nun nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie die letzten beiden Ausdrücke gleich sind, so erhalten wir, mit Rücksicht auf das Boyle'sche Gesetz:

$$\varDelta = \frac{R}{m}\vartheta^2\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}\log\frac{p}{p_0}\right)_c, \tag{178}$$

die Kirchhoff'sche Formel für die Verdünnungswärme.

Die im Laufe der Rechnung eingeführten Vernachlässigungen, die darauf beruhen, dass der Dampf als ideales Gas und sein spezifisches Volumen gross gegen das der Flüssigkeit angenommen ist, lassen sich nöthigenfalls leicht ergänzen.

Die Aehnlichkeit des Ausdrucks für die Verdünnungswärme $\varDelta$ mit dem oben aufgestellten Ausdruck (161) für die Sättigungswärme λ der Masseneinheit des Lösungsmittels mit dem festen Salz ist nur eine äusserliche, weil es sich hier um eine Lösung von ganz beliebiger Concentration handelt und demgemäss auch die Differentiation nach der Temperatur bei constantem c auszuführen ist, während dort die Concentration der mit Salz gesättigten Lösung sich mit der Temperatur in bestimmter Weise mitändert.

§ 222. Da bei kleinen Werthen von c (verdünnte Lösung) die Verdünnungswärme $\varDelta$ klein ist (§ 97), so wird nach (178)

für eine verdünnte Lösung von bestimmter Concentration das Verhältniss des Dampfdrucks p zu dem Dampfdruck über reinem Lösungsmittel p_0 merklich unabhängig von der Temperatur (Gesetz von BABO).

§ 223. Constante Temperatur. $d\vartheta = 0$.

Die Abhängigkeit des Dampfdrucks p von der Concentration c der Lösung ist nach (175):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_\vartheta = -\frac{\vartheta \varphi}{s} \tag{179}$$

und, wenn man das spezifische Volumen der Flüssigkeit gegen das des Dampfes vernachlässigt und letzteren als ideales Gas mit dem Molekulargewicht m betrachtet, nach (177):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_\vartheta = -\frac{m p \varphi}{R},$$

oder:

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial c}\right)_\vartheta = -\frac{m}{R}\varphi.$$

Da φ nach § 217 nothwendig positiv, so nimmt mit steigender Concentration der Lösung der Dampfdruck immer ab. Dieser Satz liefert u. A. ein Mittel zur Entscheidung der Frage, ob eine bestimmte Flüssigkeit wirklich eine Lösung oder etwa nur eine Emulsion des einen Bestandtheils in dem andern bildet. Im letzteren Falle hat die Anzahl der in der Flüssigkeit suspendirten Theile gar keinen Einfluss auf den Dampfdruck.

Näheres lässt sich im Allgemeinen, so lange die Grösse φ nicht genauer bekannt ist, über die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Concentration nicht sagen.

§ 224. Für $c = 0$ (reines Lösungsmittel) sei wieder $p = p_0$. Dann ist für einen kleinen Werth von c p nur wenig von p_0 verschieden, und man kann setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{p - p_0}{c - 0} = \frac{p - p_0}{c}.$$

Folglich nach (179):

$$p_0 - p = \frac{c \vartheta \varphi}{s}. \tag{180}$$

Setzt man wieder für s nach (177) das spezifische Volumen des als ideales Gas angenommenen Dampfes, so ergibt sich:

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{c m \varphi}{R}, \tag{181}$$

d. h. die relative Dampfspannungserniedrigung ist proportional der Concentration der Lösung (Gesetz von WÜLLNER). Weiteres siehe § 270.

§ 225. Constanter Druck. $dp = 0$.

Die Abhängigkeit der Temperatur (Siedetemperatur) von der Concentration ist nach (175):

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial c}\right)_p = \frac{\vartheta^2 \varphi}{r}. \tag{182}$$

Da φ positiv, so wird die Siedetemperatur bei steigender Concentration erhöht. Durch Vergleich mit der Formel (179) für die Abnahme des Dampfdruckes ergibt sich für eine beliebige Lösung:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_\vartheta = -\frac{\vartheta s}{r},$$

d. h. bei einer unendlich kleinen Vergrösserung der Concentration verhält sich die Zunahme der Siedetemperatur (bei constantem Druck) zu der Abnahme des Dampfdruckes (bei constanter Temperatur) wie das Produkt der absoluten Temperatur und des spezifischen Dampfvolumens zu der Verdampfungswärme der Lösung.

Bedenkt man, dass dieses Verhältniss der der Gleichung (6) ganz analogen Identität genügt:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_c,$$

so kommt man unmittelbar zur Gleichung (176) zurück.

§ 226. Für $c = 0$ sei $\vartheta = \vartheta_0$ (Siedepunkt des reinen Lösungsmittels), dann wird für kleine Werthe von c ϑ nahezu $= \vartheta_0$, und man kann setzen:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial c} = \frac{\vartheta - \vartheta_0}{c - 0} = \frac{\vartheta - \vartheta_0}{c},$$

wodurch die Gleichung (182) übergeht in:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{c\, \vartheta^2 \varphi}{r}, \tag{183}$$

d. h. die Siedepunktserhöhung ist proportional der Concentration der Lösung. Weiteres siehe § 269.

§ 227. Betrachten wir weiter den Fall, dass die zweite Phase das reine Lösungsmittel nicht im dampfförmigen, sondern im festen Aggregatzustand enthält, wie das z. B. beim Gefrieren

einer wässrigen Salzlösung oder beim Ausfällen von Salz aus gesättigter Lösung eintritt. Im letzteren Falle müssen wir nach den Festsetzungen in § 220 als ersten Bestandtheil das Salz, als zweiten Bestandtheil das Wasser rechnen, und das Salz als Lösungsmittel, das Wasser als gelösten Stoff bezeichnen. Dann ist in jedem Falle die Gleichung (175) ohne Weiteres anwendbar, und lässt sich auch hier wieder nach drei Richtungen behandeln, je nachdem man untersucht, in welcher Weise sich der Gefrierpunkt bez. Sättigungspunkt einer Lösung von bestimmter Concentration mit dem Druck ändert ($dc = 0$), oder wie der Druck zu ändern ist, damit eine Lösung von geänderter Concentration bei der nämlichen Temperatur gefriert bezw. gesättigt ist ($d\vartheta = 0$) oder endlich, wie sich der Gefrierpunkt bez. Sättigungspunkt einer Lösung unter bestimmtem äusseren Druck mit der Concentration ändert ($dp = 0$). Für den letzten, als den wichtigsten Fall erhalten wir aus (175), wenn wir zugleich zum Unterschied gegen die Siedetemperatur die Gefriertemperatur bez. Sättigungstemperatur als Funktion der Concentration mit ϑ' bezeichnen:

$$\left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial c}\right)_p = \frac{\vartheta^2 \varphi}{r},$$

wobei r hier die Wärme bedeutet, welche von Aussen aufgenommen wird, wenn aus einer grossen Quantität Lösung von der Concentration c die Masseneinheit des Lösungsmittels (Eis, Salz) ausfällt. Da diese Wärmemenge häufig negativ ist, so setzen wir $r = -r'$ und bezeichnen r' als die „Gefrierwärme“ der Lösung bez. als die „Fällungswärme“ des Salzes. Es ist die Wärmetönung (frei werdende Wärme) beim Ausfällen des Lösungsmittels aus der Lösung. Dann ist

$$\left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial c}\right)_p = -\frac{\vartheta^2 \varphi}{r'}. \tag{184}$$

Die Gefrierwärme r' einer Salzlösung ist immer positiv; daher sinkt der Gefrierpunkt ϑ' der Lösung stets mit wachsendem Salzgehalt c. Andrerseits: wenn die Fällungswärme r' eines Salzes aus einer Lösung positiv ist, so sinkt der Sättigungspunkt ϑ' der Lösung mit wachsendem Wassergehalt c der Lösung, d. h. er steigt mit wachsendem Salzgehalt. Im entgegengesetzten Fall sinkt der Sättigungspunkt mit wachsendem Salzgehalt. Will man bei einer mit Salz gesättigten Lösung nicht den Wassergehalt, sondern den Salzgehalt der Lösung mit c bezeichnen, so

hat man nach der von c in (162) und nach der von φ in (165) aufgestellten Definition in der letzten Formel statt c nur zu schreiben: $\frac{1}{c}$, und statt φ zu schreiben: $c\varphi$, wodurch dieselbe übergeht in:

$$\left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial c}\right)_p = \frac{\vartheta^2 \varphi}{c r'}. \tag{185}$$

Hier haben nun c und φ dieselbe Bedeutung wie in der auf den Gefrierpunkt einer Lösung bezüglichen Formel (184).

§ 228. Für $c = 0$ sei $\vartheta = \vartheta_0'$ (Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels). Dann wird für kleine Werthe von c ϑ' nahezu $= \vartheta_0'$ und man kann setzen:

$$\frac{\partial \vartheta'}{\partial c} = \frac{\vartheta' - \vartheta_0'}{c - 0} = \frac{\vartheta' - \vartheta_0'}{c},$$

so dass die Gleichung (184) übergeht in:

$$\vartheta_0' - \vartheta' = \frac{c\,\vartheta^2 \varphi}{r'}, \tag{186}$$

d. h. die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional der Concentration. Weiteres siehe § 271.

§ 229. Da die hier überall vorkommende positive Grösse φ für eine Lösung von bestimmtem c, ϑ und p einen ganz bestimmten Werth hat, insbesondere unabhängig ist von der Beschaffenheit der zweiten Phase, so sind durch die letzten Formeln die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Sättigungspunktsveränderung auf allgemeine Weise mit einander verknüpft, und man braucht nur eine einzige dieser Erscheinungen für eine Lösung messend zu verfolgen, um mit Hülfe des daraus berechneten Werthes von φ die übrigen für die nämliche Lösung ableiten zu können.

Wir wollen nun noch einen weiteren Fall betrachten, in welchem die nämliche Grösse φ wiederum eine charakteristische Bedeutung besitzt, nämlich den Gleichgewichtszustand, der eintritt, wenn neben der flüssigen Lösung sich das reine Lösungsmittel weder im dampfförmigen, noch im festen, sondern ebenfalls im flüssigen Zustand befindet, aber nicht frei angrenzend, weil sonst kein Gleichgewicht möglich sein würde, sondern von der Lösung getrennt durch eine Wand, welche nur für das Lösungsmittel, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässig ist. Der-

artige „semipermeable“ Wände sind zwar für keine einzige Lösung mit absoluter Vollkommenheit herzustellen, ja sie sind sogar durch die später entwickelte Theorie (§ 259) principiell ausgeschlossen, da der gelöste Stoff unter allen Umständen mit endlicher, wenn auch in gewissen Fällen äusserst geringer Geschwindigkeit durch die Substanz der Wand hindurchdiffundiren wird. Aber es kommt hier auch nur allein darauf an, dass man, ohne ein Gesetz der Thermodynamik zu verletzen, die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes durch die Wand gegen diejenige des Lösungsmittels beliebig klein annehmen darf, und diese Annahme wird dadurch gerechtfertigt, dass sich in der Natur die Eigenschaft der Semipermeabilität für manche Substanzen in praktisch überaus grosser Annäherung verwirklicht findet. Der Fehler, den man dadurch begeht, dass man die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes durch die Wand direkt gleich Null setzt, sinkt daher hier ebenso unter alle messbaren Grenzen herab, wie etwa der ganz ähnliche Fehler, der in der von uns oben gemachten Voraussetzung liegt, dass ein Salz absolut nicht aus der Lösung verdampft oder ausfriert; denn auch diese Annahme ist streng genommen unzulässig (§ 259).

Die Bedingung, dass zwei Phasen, die von einander durch eine semipermeable Wand getrennt sind, sich im Gleichgewicht befinden, ergibt sich leicht aus der allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung. Sie lautet, ebenso wie in Gleichung (145):

$$\delta \Phi' + \delta \Phi'' = 0, \tag{187}$$

gültig für jede virtuelle Zustandsänderung, bei der die Temperatur und der Druck in jeder Phase ungeändert bleibt. Der einzige Unterschied gegen den Fall freier Berührungsflächen ist der, dass hier, bei der Anwesenheit einer trennenden Wand zwischen beiden Phasen, der Druck in der zweiten Phase: p'' ein anderer sein kann als der in der ersten: p', wobei unter „Druck“ schlechthin, wie immer, der gewöhnliche hydrostatische, manometrisch wirksame Druck zu verstehen ist.

Der Nachweis für die Gültigkeit obiger Gleichgewichtsbedingung findet sich unmittelbar, wenn man von der allgemeinen Gleichung (76) ausgeht und dort anstatt der Gleichung (78) für die äussere Arbeit den Werth:

$$A = -p' \delta V' - p'' \delta V''$$

einsetzt. Die weiteren Folgerungen aus (187) schliessen sich ganz den oben für eine freie Berührungsfläche abgeleiteten an. Zunächst haben wir, entsprechend der Gleichung (163), für irgend eine Verschiebung des Gleichgewichts:

$$\frac{Q}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{\delta V'}{\vartheta} dp' - \frac{\delta V''}{\vartheta} dp'' + dM_1' \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} + dM_2' \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} + \ldots = 0$$

und weiter, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Bestandtheil 2 nur in der ersten Phase vorkommt, anstatt der Gleichung (175) die folgende:

$$\frac{r}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{s'}{\vartheta} dp' - \frac{s''}{\vartheta} dp'' - \varphi\, dc = 0. \qquad (188)$$

Hier ist, wie in § 221, r die „Austrittswärme“ des Lösungsmittels aus der Lösung, d. h. die Wärmemenge, welche von Aussen zuzuführen ist, wenn bei constanter Temperatur ϑ und bei constanten Drucken p' und p'' die Masseneinheit des Lösungsmittels aus einer grossen Quantität der Lösung durch die semipermeable Wand in das reine Lösungsmittel übergeht. Ferner ist s' die bei demselben Vorgang eintretende Volumenänderung der Lösung (negativ), s'' diejenige des angrenzenden Lösungsmittels (positiv). In der Gleichgewichtsbedingung (188) sind also von den vier Variabeln ϑ, p', p'', c drei willkührlich und erst die vierte dadurch bestimmt.

Nehmen wir zunächst den Druck p'' im reinen Lösungsmittel als gegeben und unveränderlich an, etwa als den Druck einer Atmosphäre, so haben wir $dp'' = 0$. Setzen wir ferner $d\vartheta = 0$ und dc von Null verschieden, d. h. betrachten wir Lösungen verschiedener Concentration bei der nämlichen Temperatur und bei dem nämlichen Druck im angrenzenden reinen Lösungsmittel, so ergibt sich aus (188):

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial c}\right)_\vartheta = -\frac{\vartheta \varphi}{s'}.$$

Da nun $\varphi > 0$ und $s' < 0$, so wächst mit steigender Concentration c der Druck p' im Innern der Lösung.

Man bezeichnet die Differenz der Drucke in beiden Phasen:

$$p' - p'' = P$$

als den „osmotischen Druck“ der Lösung. Da nun p'' oben als constant angenommen ist, lässt sich schreiben:

(189) $$\left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)_\vartheta = -\frac{\vartheta \varphi}{s'}.$$

Somit sind auch die Gesetze des osmotischen Druckes auf die nämliche Grösse φ zurückgeführt, welche die Gesetze der Dampfspannungserniedrigung, Siedepunktserhöhung u. s. w. bedingt. Da φ positiv, so wächst der osmotische Druck mit steigender Concentration. Da aber die Differenz $p' - p''$ für $c = 0$ nothwendig verschwindet, so ist daher der osmotische Druck immer positiv.

Für kleine Werthe von c ist:

$$\frac{\partial P}{\partial c} = \frac{P - 0}{c - 0} = \frac{P}{c}$$

und $-s'$ nahezu gleich dem spezifischen Volumen der Lösung. Daraus folgt nach (189):

(190) $$P = \frac{c \vartheta \varphi}{v},$$

wenn man mit v das spezifische Volumen der Lösung bezeichnet. Weiteres siehe § 272.

§ 230. Wir haben für verschiedene den Bedingungen des § 220 entsprechende Systeme die Gesetze des Gleichgewichts auf eine einzige für das thermodynamische Verhalten einer Lösung charakteristische Grösse φ zurückgeführt. Es bietet keine Schwierigkeit, die entsprechenden Sätze auch für den Fall abzuleiten, dass die gelöste Substanz auch in der zweiten Phase enthalten ist. Man hat dann von den beiden Gleichungen (170) und (171) auszugehen, und findet die einzelnen Beziehungen durch die beiden Grössen φ' und φ'' bedingt. Zu einer näheren Kenntniss dieser Grössen φ kann man dadurch gelangen, dass der Begriff des Moleküls, den wir bisher nur auf den gasförmigen Aggregatzustand angewendet haben, auch auf den flüssigen Zustand erstreckt wird. In den folgenden beiden Capiteln wird dieser Schritt ausgeführt, wobei sich zugleich zeigt, dass die Richtung, in der er zu erfolgen hat, durch die vorliegenden Sätze der Thermodynamik in jeder Hinsicht eindeutig vorgeschrieben ist.

§ 231. Wie für zwei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen aus der allgemeinen Beziehung (153) die Gleichgewichtsbedingungen (170) und (171) abgeleitet wurden, so lässt sich

ganz auf dem entsprechenden Wege auch für den allgemeinen Fall die nämliche Ableitung ausführen.

Hier soll zum Schluss nur kurz das Resultat angeführt werden, welches sich auf diese Weise für ein System von α unabhängigen Bestandtheilen in β Phasen ergibt.

Bezeichnet man die Concentrationen der einzelnen unabhängigen Bestandtheile in den einzelnen Phasen, bezogen auf einen bestimmten, mit 1 bezeichneten Bestandtheil, entsprechend den Gleichungen (162), mit:

$$\frac{M_2'}{M_1'} = c_2', \quad \frac{M_3'}{M_1'} = c_3', \quad \frac{M_4'}{M_1'} = c_4', \quad \ldots\ldots$$

$$\frac{M_2''}{M_1''} = c_2'', \quad \frac{M_3''}{M_1''} = c_3'', \quad \frac{M_4''}{M_1''} = c_4'', \quad \ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

so lautet die Bedingung dafür, dass bei irgend einer mit dem Zustand des Systems vorgenommenen unendlich kleinen Veränderung: $d\vartheta$, dp, dc_2', dc_3', dc_4', $\ldots$ dc_2'', dc_3'', dc_4'', $\ldots\ldots$ das Gleichgewicht gesichert bleibt gegen den Uebertritt des Bestandtheils 1 aus der eingestrichenen Phase in die zweigestrichene Phase:

$$\frac{r_1}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{s_1}{\vartheta} dp + (\varphi_2'' dc_2'' - \varphi_2' dc_2') + (\varphi_3'' dc_3'' - \varphi_3' dc_3') + \ldots\ldots = 0.$$

Dabei ist analog (165):

$$\varphi_2' = M_1' \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'}, \qquad \varphi_3' = M_1' \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_3'}, \qquad \ldots\ldots$$

$$\varphi_2'' = M_1'' \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''}, \qquad \varphi_3'' = M_1'' \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_3''}, \qquad \ldots\ldots$$

und r_1 und s_1 bedeuten die Wärmezufuhr bez. die Volumenänderung des Systems bei dem isothermischen und isopiestischen Uebertritt der Masseneinheit des Bestandtheils 1 aus einer grossen Quantität der eingestrichenen Phase in eine grosse Quantität der zweigestrichenen Phase (vgl. § 221).

So lässt sich für jeden möglichen Uebertritt irgend eines Bestandtheils aus irgend einer Phase in irgend eine andere Phase die entsprechende Gleichgewichtsbedingung aufstellen.

IV. Capitel. Gasförmiges System.

§ 232. Die Beziehungen, welche wir bisher für die verschiedenen Eigenschaften thermodynamischer Gleichgewichtszustände aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (79) hergeleitet haben, beruhen im Grunde auf der Abhängigkeit der für das Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck charakteristischen Funktion Φ von Temperatur und Druck, wie sie in den Gleichungen (150) ausgedrückt ist. Eine vollständige Beantwortung aller auf das Gleichgewicht bezüglichen Fragen ist aber erst dann möglich, wenn Φ auch in seiner Abhängigkeit von den Massen der in den einzelnen Phasen des Systems vorhandenen Bestandtheile angegeben werden kann, und hiezu dient die Einführung des Molekulargewichts. Wir haben schon früher, bei der Besprechung der Eigenschaften idealer Gase, sowohl das Molekulargewicht eines chemisch homogenen Gases, als auch die Molekülzahl einer Gasmischung aus dem Avogadro'schen Satze definirt, und wenden uns daher hier zunächst der Untersuchung eines Systems zu, welches eine einzige gasförmige Phase vorstellt.

Die Aufgabe ist vollständig gelöst, wenn es gelingt, die Funktion Φ in ihrer Abhängigkeit von den unabhängigen Variabeln, nämlich der Temperatur ϑ, dem Druck p und den Zahlen $n_1, n_2, n_3, \ldots$ aller in der Mischung vorhandenen verschiedenartigen Moleküle anzugeben.

Da nach (75) allgemein:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{\vartheta},$$

so läuft die Aufgabe darauf hinaus, die Entropie S, die Energie U und das Volumen V einer Gasmischung als Funktion der obigen unabhängigen Variabeln auszudrücken. Dies lässt sich nun ganz allgemein bewerkstelligen, wenn wir die Voraussetzung einführen, dass für die Mischung die Gesetze idealer Gase gelten, — eine Beschränkung, die in vielen Fällen keinen erheblichen Fehler bedingen wird. Will man sich von ihr frei machen, so muss man durch besondere Messungen, wie sie weiter unten angegeben sind, die Werthe der Grössen S, U und V ermitteln. Hier wollen wir aber die Annahme idealer Gase festhalten.

§ 233. Was zunächst das Volumen V der Mischung betrifft, so ist dieses durch das BOYLE-GAY LUSSAC-DALTON'sche Gesetz bestimmt. Denn nach Gleichung (16) ist

$$V = \frac{R\,\vartheta}{p}(n_1 + n_2 + \ldots\ldots) = \frac{R\,\vartheta}{p}\sum n_1. \tag{191}$$

Die Energie U einer Gasmischung ferner ergibt sich aus den Energieen der einzelnen getrennten Gase mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Denn nach diesem bleibt die Energie eines Systems unverändert, wenn keinerlei äussere Wirkungen auf dasselbe ausgeübt werden, einerlei welche innern Veränderungen dabei eintreten. Lässt man nun eine beliebige Anzahl von Gasen, die auf eine gemeinsame Temperatur ϑ und auf einen gemeinsamen Druck p gebracht sind, bei constant gehaltener Temperatur und Druck ineinander diffundiren, so lehrt die Erfahrung, dass dann weder das Volumen des Systems sich ändert, noch Wärme von Aussen aufgenommen wird. Folglich ist dabei das mechanische Aequivalent der äusseren Wirkungen gleich Null, und die Energie des Systems behält ihren Anfangswerth bis zur vollständigen Beendigung des Diffusionsprozesses unverändert bei. Daher ist die Energie einer Mischung idealer Gase gleich der Summe der Energieen der einzelnen Gase, bei der nämlichen Temperatur und dem nämlichen Druck genommen. Die Energie U_1 eines einzelnen idealen Gases mit der Molekülzahl n_1 ist aber nur abhängig von der Temperatur, nämlich nach (35):

$$U_1 = n_1\,(c_{v_1}\,\vartheta + h_1), \tag{192}$$

wobei c_{v_1} hier die Molekularwärme des Gases bei constantem Volumen, h_1 eine Constante bedeutet. Folglich ist die Gesammtenergie der Mischung:

$$U = \sum n_1\,(c_{v_1}\,\vartheta + h_1). \tag{193}$$

§ 234. Es handelt sich nun noch um die Bestimmung der Entropie S einer Gasmischung als Funktion von ϑ, p und den Molekülzahlen n_1, n_2, ... Soweit S von ϑ und p abhängt, lässt es sich aus U und V berechnen mittelst der Gleichung (60):

$$d\,S = \frac{d\,U + p\,d\,V}{\vartheta},$$

wobei die Differentiale sich nur auf Aenderungen von ϑ und p, nicht aber auf solche der Molekülzahlen beziehen.

Nun ist nach (193):

$$d\,U = \sum n_1\, c_{v_1}\, d\,\vartheta$$

und nach (191):

$$d\,V = R \sum n_1\, d\left(\frac{\vartheta}{p}\right).$$

Folglich durch Substitution:

$$d\,S = \sum n_1 \left(c_{v_1} \frac{d\,\vartheta}{\vartheta} + \frac{R\,d\,\vartheta}{\vartheta} - \frac{R\,d\,p}{p}\right)$$

und durch Integration:

$$(194) \qquad S = \sum n_1 \left(c_{v_1} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p}\right) + C.$$

Die Integrationsconstante C ist unabhängig von ϑ und p, wohl aber kann sie noch von der Zusammensetzung der Mischung, d. h. von den Molekülzahlen n_1, n_2, ... abhängen, und die Untersuchung dieser Abhängigkeit bildet den wichtigsten Theil unserer Aufgabe. Die Bestimmung von C kann nicht einfach auf dem Wege einer Definition erfolgen, sondern nur durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf irgend einen bekannten reversibeln Prozess, der eine Aenderung in der Zusammensetzung der Mischung herbeiführt. Denn bei einem reversibeln Prozess ändert sich nach dem zweiten Hauptsatz die Entropie des Systems in ganz bestimmter Weise, und durch die Berücksichtigung der gleichzeitig eintretenden Aenderungen der Molekülzahlen lässt sich die Abhängigkeit der Entropie von der Zusammensetzung der Mischung ermitteln. Wir werden den Prozess derart wählen, dass während desselben keinerlei Einwirkungen von Aussen, weder Arbeitsleistung noch Wärmezufuhr, stattfinden; dann bleibt die Entropie des Systems während des ganzen Prozesses constant. Den oben zur Bestimmung der Energie U der Gasmischung benutzten Diffusionsvorgang können wir aber hier nicht verwerthen; denn derselbe ist, wie sich schon vermuthen lässt und im § 238 zeigen wird, irreversibel, und gestattet daher von vorneherein nur die eine Folgerung, dass die Entropie des Systems durch ihn vergrössert wird. Dagegen bietet sich dar als ein reversibler Prozess, durch welchen die Zusammensetzung der Mischung geändert wird, die Behandlung der Gasmischung mittelst einer semipermeabeln Wand, wie sie schon oben § 229 eingeführt und begründet wurde.

§ 235. Damit ein mit einer semipermeablen Wand ausgeführter Prozess für den genannten Zweck nutzbar wird, muss man zuerst wissen, welcher Art das thermodynamische Gleichgewicht ist, das auf beiden Seiten einer Wand besteht für eine Gasart, welche die Wand durchdringen kann; für jede andere Gasart besteht natürlich keine besondere Gleichgewichtsbedingung, da sich hiefür die Wand wie eine gewöhnliche verhält.

Hier liefert nun die Erfahrung den einfachen Satz, dass jede Gasart, für welche eine Wand permeabel ist, sich dann auf beiden Seiten im Gleichgewicht befindet, wenn ihr Partialdruck (§ 18) auf beiden Seiten gleich ist, ganz unabhängig von den übrigen auf beiden Seiten anwesenden Gasarten. Dieser Satz ist weder selbstverständlich noch nothwendig bedingt durch das Vorhergehende, er leuchtet aber durch seine Einfachheit unmittelbar ein und hat sich auch in den allerdings wenig zahlreichen Fällen, die eine direkte Prüfung gestatten, überall bestätigt.

Eine solche Prüfung, die zu einer augenfälligen Folgerung führt, lässt sich z. B. folgendermassen anstellen. Glühendes Platinblech ist permeabel für Wasserstoff, dagegen impermeabel für atmosphärische Luft. Füllt man also ein Gefäss, dessen Wandung an einer Stelle aus Platinblech besteht, mit reinem Wasserstoff, etwa unter Atmosphärendruck, und schliesst es dann vollkommen ab, so muss, wenn das Platinblech ins Glühen gebracht wird, der innen befindliche Wasserstoff in die äussere Luft, also entgegen dem Atmosphärendruck, hinausdiffundiren, und zwar offenbar so lange, bis er vollständig aus dem Gefäss entwichen ist. Da nun andrerseits die Luft nicht hineindringen kann, so wird schliesslich das Gefäss gänzlich evakuirt sein.[1]

[1] Diese Folgerung habe ich im Winter 1882/83 im physikalischen Institut der Universität München experimentell geprüft und, soweit es die unvermeidlichen Abweichungen von den idealen Voraussetzungen erwarten liessen, bestätigt gefunden. Da über diesen Versuch bisher nichts veröffentlicht wurde, so mag eine kurze Beschreibung hier Platz finden. Ein gerades Glasrohr von etwa 5 ^{mm} lichtem Durchmesser, in der Mitte zu einem kleinen Ballon ausgebaucht, war am einen Ende mit einem Glashahn versehen; an das andere Ende war als Verlängerung mit Siegellack angekittet ein 10 ^{cm} langes Platinröhrchen, nach Innen offen, nach Aussen geschlossen. Mit der Quecksilberluftpumpe wurde die ganze Röhre durch den Hahn evakuirt und mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck ge-

§ 236. Wir wollen nun die besprochene Eigenschaft der semipermeablen Wände benutzen, um auf reversiblem Wege, in möglichst einfacher Weise, die Bestandtheile eines Gasgemisches von einander zu trennen. Betrachten wir daher folgenden Fall.

In einem Hohlcylinder seien im Ganzen 4 Stempel vorhanden, zwei davon: A und A', fest, die beiden andern: B und B', beweglich, doch so, dass der Abstand BB' constant gleich dem

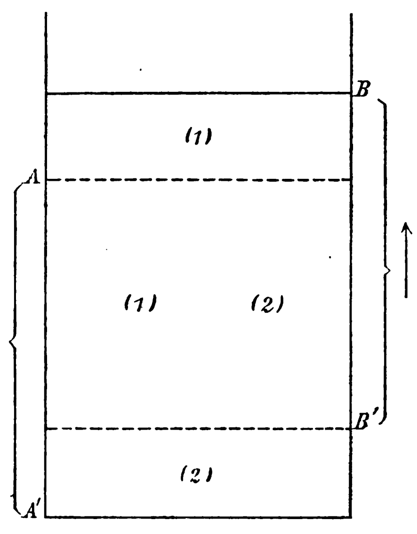


Fig. 5.

Abstand AA' gehalten wird, wie in der Fig. 5 durch die beiden Klammern angedeutet ist. A', der Boden, und B, der Deckel des ganzen Gefässes, seien beide für alle Stoffe undurchdringlich, dagegen A und B' semipermeabel, und zwar A permeabel nur für ein gewisses Gas (*1*), B' permeabel nur für ein anderes Gas (*2*). Oberhalb B sei und bleibe der Raum evakuirt.

füllt, hierauf der Hahn geschlossen und nun unter das geschlossene Ende des horizontal gelegten Platinröhrchens ein Bunsenbrenner gestellt, wodurch die das Rohr abschliessende Platinkuppe ins Glühen kam. Um das Siegellack nicht durch Erwärmung zum Erweichen zu bringen, wurde die Lackstelle beständig von dem Strahl der Wasserleitung umspült. Nach etwa 4 Stunden wurde der Apparat abgenommen, auf Zimmertemperatur gebracht, und der Hahn unter Quecksilber geöffnet. Das Quecksilber stieg rapid in die Höhe und füllte die Röhre fast gänzlich aus, — ein Beweis, dass sie bis zu einem gewissen Grade evakuirt war.

Anfänglich befinde sich der Stempel B bei A, also B' bei A', und in dem Zwischenraum eine Mischung der Gase (*1*) und (*2*). Nun werde der Stempel B und mit ihm auch B' unendlich langsam gehoben. Das Gas (*1*) strömt in den zwischen B und A sich öffnenden Raum, das Gas (*2*) in den zwischen B' und A' sich öffnenden Raum. Wenn B' bei A angekommen ist, sind die beiden Gase gänzlich von einander getrennt.

Berechnen wir zunächst die während des Prozesses geleistete äussere Arbeit. Auf den einen beweglichen Stempel B wirkt, da der obere Raum evakuirt ist, nur der Druck des Gases (*1*), und zwar nach oben, auf den anderen beweglichen Stempel B' wirkt nur der Partialdruck des ersten Gases in der Mischung, nach unten. Nach dem vorigen Paragraphen ist aber der erstere Druck dem letzteren im Gleichgewicht gerade gleich, und da andrerseits die beiden Stempel B und B' gleiche Wege zurücklegen, so ist die gesammte auf die Stempel ausgeübte Arbeit gleich Null. Wenn nun, wie wir weiter annehmen wollen, auch keine Wärme von Aussen zugeleitet wird, so bleibt nach dem Energieprincip die Energie des Systems constant, und da die Energie sowohl der einzelnen Gase als auch der Mischung nach (193) nur von der Temperatur abhängt, so bleibt auch die Temperatur des Systems allenthalben constant.

Der unendlich langsam ausgeführte Prozess ist reversibel; also ist, beim Fehlen jeglicher äusserer Einwirkung, die Entropie im Anfangszustand gleich derjenigen im Endzustand, d. h. die Entropie der Mischung ist gleich der Summe der Entropieen der beiden Einzelgase, wenn ein jedes bei der nämlichen Temperatur das ganze Volumen der Mischung allein einnimmt. Dieser Satz lässt sich leicht verallgemeinern auf eine Mischung beliebig vieler Gasarten: „Die Entropie einer Gasmischung ist gleich der Summe der Entropieen der Einzelgase, wenn ein jedes bei der nämlichen Temperatur das ganze Volumen der Mischung allein einnimmt.“ Er wurde zuerst von GIBBS aufgestellt.

§ 237. Für die Entropie eines einzelnen idealen Gases von der Masse M und dem Molekulargewicht m hatten wir früher in (52) gefunden:

$$M\left(\frac{c_v}{m}\log\vartheta + \frac{R}{m}\log v + \text{const.}\right),$$

indem wir hier c_v nicht auf die Masse 1, sondern, ebenso wie

oben in (192), auf die Masse eines Moleküls: m beziehen. Nach den Gasgesetzen (14) ist v, das Volumen der Masseneinheit:

$$v = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{p},$$

und daher die Entropie, für die Molekülzahl $n = \frac{M}{m}$

$$n\left(c_v \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p} + k\right), \tag{195}$$

wobei das Glied mit $\log \frac{R}{m}$ in die Constante k einbegriffen ist. Somit liefert der GIBBS'sche Satz für die Entropie der ganzen Mischung:

$$S = \sum n_1 \left(c_{v_1} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p_1} + k_1\right),$$

p_1 ist dabei der Druck der ersten Gasart, wenn sie allein das ganze Volumen der Mischung einnimmt, d. h. der Partialdruck der ersten Gasart in der Mischung.

Da nun nach (8) die Summe aller Partialdrucke: $p_1 + p_2 + \ldots$ den Gesammtdruck p der Mischung darstellt, und ferner nach § 40 die Verhältnisse der Partialdrucke mit den Verhältnissen der Molekülzahlen übereinstimmen:

$$p_1 : p_2 : \ldots = n_1 : n_2 : \ldots$$

so ist

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots} \cdot p$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots} p$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

oder, wenn wir der Einfachheit halber von jetzt ab die Concentrationen der einzelnen Molekülarten in der Mischung einführen:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots}, \ldots \tag{196}$$

$$p_1 = c_1 p, \qquad p_2 = c_2 p \ldots$$

Daher ergibt sich schliesslich die Entropie der Mischung in der gesuchten Form als Funktion von ϑ, p und den Molekülzahlen n in folgender Weise:

$$S = \sum n_1 \left(c_{v_1} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p c_1} + k_1\right). \tag{197}$$

Durch Vergleichung dieses Ausdrucks mit dem in (194) für die Entropie der Mischung gefundenen Werth ergibt sich die Grösse der damals unbestimmt gebliebenen Integrationsconstanten:

$$C = \sum n_1 (k_1 - R \log c_1). \tag{198}$$

§ 238. Nachdem einmal der Werth der Entropie einer Gasmischung festgestellt ist, lässt sich auch die oben § 234 berührte Frage beantworten, ob und in welchem Betrage die Entropie eines Systems von Gasen durch Diffusion vergrössert wird. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass 2 Gase, mit den Molekülzahlen n_1 und n_2, auf gleiche Temperatur ϑ und gleichen Druck p gebracht, ineinander diffundiren, indem die Temperatur und der Druck constant gehalten wird. Vor Beginn des Prozesses ist dann die Entropie des Systems gleich der Summe der Entropieen der getrennten Gase, also nach (195)

$$n_1 \left(c_{v_1} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p} + k_1\right) + n_2 \left(c_{v_2} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p} + k_2\right).$$

Nach Beendigung des Diffusionsvorganges ist die Entropie der Mischung nach (197)

$$n_1 \left(c_{v_1} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p\, c_1} + k_1\right) + n_2 \left(c_{v_2} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p\, c_2} + k_2\right).$$

Also die Aenderung der Entropie des Systems:

$$- n_1 R \log c_1 - n_2 R \log c_2 \,.$$

Das ist mit Rücksicht auf (196) eine wesentlich positive Grösse, woraus folgt, dass die Diffusion immer irreversibel ist.

Zugleich ersehen wir, dass die durch Diffusion bedingte Vermehrung der Entropie nur von den Molekülzahlen n_1 und n_2 der diffundirenden Gase, nicht aber von ihrer Natur, z. B. ihrem Molekulargewicht, abhängt. Es macht also in Bezug auf die Entropievermehrung durch Diffusion garkeinen Unterschied, ob die Gase sich chemisch mehr oder weniger „ähnlich" sind. Nimmt man nun beide Gase identisch, so wird offenbar die Entropievermehrung Null, weil man dann überhaupt keine Zustandsänderung erhält. Daraus folgt, dass der chemische Unterschied zweier Gase, und überhaupt zweier Substanzen, nicht durch eine stetig veränderliche Grösse dargestellt werden kann, sondern dass man hier nur von sprungweisen Beziehungen: entweder von Gleichheit oder von Ungleichheit, reden kann. In

diesem Umstand liegt ein principieller Gegensatz zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften begründet, da die letzteren immer als stetig veränderlich anzusehen sind.

§ 239. Mittelst der gefundenen Werthe der Entropie S (197), der Energie U (193) und des Volumens V (191) der Gasmischung ergibt sich die gesuchte Funktion Φ aus (75) zu:

$$\Phi = \sum n_1 \left(c_{v_1} \log \vartheta + R \log \frac{\vartheta}{p\, c_1} + k_1 - c_{v_1} - \frac{h_1}{\vartheta} - R \right)$$

oder, wenn man zur Abkürzung die nur von ϑ und p, nicht aber von den Molekülzahlen abhängige Grösse:

$$c_{v_1} \log \vartheta - \frac{h_1}{\vartheta} + R \log \frac{\vartheta}{p} + k_1 - c_{v_1} - R = \varphi_1 \tag{199}$$

setzt:

$$\Phi = \sum n_1 (\varphi_1 - R \log c_1).$$

§ 240. Nun können wir zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung schreiten. Wenn in der Gasmischung eine chemische Aenderung möglich ist, derart dass die Molekülzahlen $n_1, n_2, \ldots$ sich gleichzeitig um $\delta n_1, \delta n_2, \ldots$ ändern, so besteht nach (79) gegen diese Aenderung Gleichgewicht, wenn für $\delta \vartheta = 0$ und $\delta p = 0$

$$\delta \Phi = 0$$

oder:

$$\sum (\varphi_1 - R \log c_1)\, \delta n_1 + \sum n_1\, \delta (\varphi - R \log c_1) = 0. \tag{200}$$

Da die Grössen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ nur von ϑ und p abhängen, so ist $\delta \varphi_1 = \delta \varphi_2 = \ldots = 0$. Ferner haben wir:

$$n_1\, \delta \log c_1 + n_2\, \delta \log c_2 + \ldots = \frac{n_1}{c_1} \delta c_1 + \frac{n_2}{c_2} \delta c_2 + \ldots$$

und nach (196):

$$= (n_1 + n_2 + \ldots)(\delta c_1 + \delta c_2 + \ldots) = 0,$$

da

$$c_1 + c_2 + \ldots \text{ constant} = 1.$$

Daher bleibt von der Gleichgewichtsbedingung übrig:

$$\sum (\varphi_1 - R \log c_1)\, \delta n_1 = 0.$$

Da es in dieser Gleichung nicht auf die absoluten Werthe der unendlich kleinen Variationen δn_1, sondern nur auf deren Verhältnisse ankommt, so setzen wir:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots \tag{201}$$

und verstehen unter $\nu_1, \nu_2, \ldots$ die bei der gedachten chemischen Veränderung sich gleichzeitig umsetzenden Molekülzahlen: einfache ganze, positive oder negative Zahlen, je nachdem die betr. Molekülart bei der Veränderung sich bildet oder verbraucht wird. Dann erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum (\varphi_1 - R \log c_1)\, \nu_1 = 0,$$

oder:

$$\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \frac{\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots}{R}.$$

Die rechte Gleichungsseite hängt nach (199) nur von Temperatur und Druck ab; also ergibt die Gleichung eine bestimmte Beziehung zwischen den Concentrationen der verschiedenen Molekülarten, falls p und ϑ gegeben sind.

§ 241. Wir wollen nun noch die Werthe der Grössen $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$ hier einführen. Setzt man zur Abkürzung die Constanten:

$$\frac{\nu_1 (k_1 - c_{v_1} - R) + \nu_2 (k_2 - c_{v_2} - R) + \ldots}{R} = \log a,$$

$$\frac{\nu_1 h_1 + \nu_2 h_2 + \ldots}{R} = b, \qquad (202)$$

$$\frac{\nu_1 c_{v_1} + \nu_2 c_{v_2} + \ldots}{R} = c, \qquad (203)$$

so ergibt der Werth von φ_1 u. s. w. aus (199) als Gleichgewichtsbedingung:

$$\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \log a + (\nu_1 + \nu_2 + \ldots) \log \frac{\vartheta}{p} - \frac{b}{\vartheta} + c \log \vartheta,$$

oder:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = a \left(\frac{\vartheta}{p}\right)^{\nu_1 + \nu_2 + \ldots} e^{-\frac{b}{\vartheta}} \vartheta^c.$$

§ 242. Diese Gleichung vereinfacht sich noch, wenn man den Erfahrungssatz (§ 50) einführt, dass die Atomwärme eines chemischen Elements in seinen verschiedenen Verbindungen den nämlichen Werth hat. Denn nach Gleichung (203) bedeutet das Produkt Rc die Aenderung, welche die Summe der Molekularwärmen aller Moleküle des Systems: $n_1 c_{v_1} + n_2 c_{v_2} + \ldots$ durch die angenommene chemische Reaktion erfährt. Da nun die Summe der Molekularwärmen gleich ist der Summe der Atomwärmen, so ist nach dem obigen Satz diese Aenderung gleich Null, mithin $c = 0$, und die letzte Gleichung wird:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = a e^{-\frac{b}{\vartheta}} \left(\frac{\vartheta}{p}\right)^{\nu_1 + \nu_2 + \ldots}$$

§ 243. Der Einfluss des Druckes p auf den Gleichgewichtszustand hängt hienach lediglich ab von der Zahl $\nu_1 + \nu_2 + \ldots$, welche angibt, in welchem Grade die Gesammtzahl der Moleküle, also auch das Volumen der Mischung, durch die betrachtete chemische Aenderung vergrössert wird. Bleibt das Volumen ungeändert, wie in dem unten behandelten Beispiel der Dissociation von Jodwasserstoffgas, so ist der Gleichgewichtszustand unabhängig vom Druck.

Der Einfluss der Temperatur wird ausserdem noch von der Constante b bedingt, welche in engem Zusammenhang steht mit der durch den chemischen Vorgang bedingten Wärmetönung. Denn nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie ist die Wärmemenge, welche bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung dem System von Aussen zuzuführen ist:

$$Q = \delta U + p \, \delta V$$

und nach (193) und (191), da ϑ und p ungeändert bleiben:

$$Q = \sum (c_{v_1} \vartheta + h_1 + R \vartheta) \delta n_1 .$$

Beziehen wir die Wärmetönung, anstatt auf die unendlich kleinen Zahlen δn, nach (201) auf die einfachen ganzen Zahlen ν, so ergibt sich für die von Aussen zuzuführende endliche Wärmemenge:

$$r = \sum (c_{v_1} \vartheta + h_1 + R \vartheta) \nu_1$$

und nach (202) und (203), wenn wieder $c = 0$ gesetzt wird:

$$r = R b + R \vartheta (\nu_1 + \nu_2 + \ldots)$$

und in Calorieen nach (34):

$$r = 1{,}97 \cdot (b + (\nu_1 + \nu_2 + \ldots) \vartheta) \text{ cal.}$$

Das Glied mit b entspricht der für die Vergrösserung der inneren Energie, das mit ϑ der für die äussere Arbeit aufzuwendenden Wärme.

§ 244. Bevor wir zu einigen numerischen Anwendungen übergehen, stellen wir zur besseren Uebersicht die Hauptgleichungen noch einmal zusammen.

Sei in einem gasförmigen System:

$$n_1 m_1, \; n_2 m_2, \; n_3 m_3, \; \ldots\ldots$$

(n die Molekülzahlen, m die Molekulargewichte) irgend eine chemische Aenderung möglich, bei welcher die gleichzeitigen Molekülzahländerungen betragen:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \ldots$$

(ν einfache ganze, positive oder negative Zahlen),

so besteht Gleichgewicht gerade gegen diese Aenderung, wenn die Concentrationen:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \quad \ldots\ldots$$

der Bedingung genügen:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \ldots = a e^{-\frac{b}{\vartheta}} \left(\frac{\vartheta}{p}\right)^{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots} \tag{204}$$

Die beim Eintritt der durch die Werthe der ν bezeichneten Aenderung bei constanter Temperatur und Druck von Aussen aufzunehmende Wärme ist:

$$r = 1{,}97\left(b + (\nu_1 + \nu_2 + \ldots)\vartheta\right) \text{ cal.} \tag{205}$$

während die gleichzeitig eintretende Volumenänderung beträgt:

$$s = R(\nu_1 + \nu_2 + \ldots)\frac{\vartheta}{p}. \tag{206}$$

§ 245. Dissociation von Jodwasserstoff. Da Jodwasserstoffgas sich bis zu gewissem Grade in Wasserstoff und Joddampf spaltet, so wird das System dargestellt durch drei Arten von Molekülen:

$$n_1 \, HJ, \quad n_2 \, H_2, \quad n_3 \, J_2.$$

Die Concentrationen sind:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \quad c_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}.$$

Die chemische Aenderung besteht darin, dass zwei Moleküle HJ in ein Molekül H_2 und ein Molekül J_2 übergehen; also:

$$\nu_1 = -2 \qquad \nu_2 = 1 \qquad \nu_3 = 1.$$

Dann ist nach (204) im Gleichgewichtszustand:

$$c_1^{-2} c_2^{1} c_3^{1} = a e^{-\frac{b}{\vartheta}},$$

oder:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = a e^{-\frac{b}{\vartheta}}. \tag{207}$$

Da die im ganzen System vorhandene Anzahl der Wasserstoffatome $(n_1 + 2 n_2)$ und ebenso die der Jodatome $(n_1 + 2 n_3)$ als bekannt vorausgesetzt wird, so genügt diese eine Gleichung, um bei gegebener Temperatur alle drei Grössen n_1, n_2 und n_3 zu bestimmen. Der Druck hat hier garkeinen Einfluss auf das Gleichgewicht.

Zur Berechnung der Constanten a und b können irgend zwei Messungen des Dissociationsgrades dienen. Nach den während der Correctur dieser Blätter veröffentlichten Messungen von Bodenstein ist für die Temperatur

$$\vartheta = 273 + 448 = 721 \qquad \frac{c_2 c_3}{c_1^2} = 0{,}01984$$

und für die Temperatur

$$\vartheta = 273 + 350 = 623 \qquad \frac{c_2 c_3}{c_1^2} = 0{,}01494.$$

Daraus ergibt sich nach Gleichung (207):

$$a = 0{,}120 \qquad b = 1300.$$

Hiedurch ist der Gleichgewichtszustand in irgend einer Mischung von Jodwasserstoff, Wasserstoff und Joddampf, auch wenn Wasserstoff und Jod nicht in äquivalenten Mengen zugegen sind, für jede Temperatur nach (207) numerisch bestimmt. Nach (205) ist die Dissociationswärme bei der Zersetzung von zwei Molekülen Jodwasserstoff in je ein Molekül Wasserstoff und Joddampf:

$$r = 1{,}971 \cdot 1300 = 2560 \text{ cal.}$$

§ 246. Dissociation von Joddampf. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich Joddampf merklich, und man erhält hiefür folgendes aus zwei Molekülarten bestehendes System:

$$n_1 \, J_2, \qquad n_2 \, J.$$

Die Concentrationen sind:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Die chemische Umwandlung besteht in der Spaltung eines Moleküls J_2 in zwei Moleküle J, also:

$$\nu_1 = -1 \qquad \nu_2 = 2$$

und im Gleichgewichtszustand ist nach (204)

$$c_1^{-1} c_2^{2} = \frac{n_2^2}{n_1 (n_1 + n_2)} = a' e^{-\frac{b'}{\vartheta}} \cdot \frac{\vartheta}{p}. \qquad (208)$$

Zur Bestimmung von a' und b' benutzen wir die Angaben von FR. MEIER und CRAFTS, dass für $p = 728$ mm Quecksilber die Menge des zersetzten Joddampfes dividirt durch die Gesammtmenge des Dampfes:

$$\frac{n_2}{2n_1 + n_2} = 0{,}145 \quad \text{bei} \quad \vartheta = 273 + 940 = 1213$$
$$= 0{,}662 \quad „ \quad \vartheta = 273 + 1390 = 1663.$$

Daraus ergibt sich, wenn der Druck p in Millimetern Quecksilber gemessen wird:

$$a' = 9375 \qquad b' = 14690$$

und damit das Dissociationsgleichgewicht für beliebige Temperaturen und Drucke.

Die Dissociationswärme eines Jodmoleküls beträgt nach (205):

$$r = 1{,}97 \cdot (14690 + \vartheta) = 28\,900 + 1{,}97\,\vartheta \text{ cal.}$$

Wie man sieht, hat bei diesen Temperaturen die äussere Arbeit, die das Glied mit ϑ bedingt, schon einen erheblichen Einfluss; sie beträgt für 1500° ($\vartheta = 1773$) schon 3500 cal., wodurch die Dissociationswärme wird:

$$r = 32\,400 \text{ cal.}$$

§ 247. Stufenweise Dissociation. Da nach der Gleichung (208) auch für tiefere Temperaturen die Concentration der einatomigen Jodmoleküle niemals Null wird, sondern stets einen endlichen, wenn auch kleinen Werth behält, so muss man, genauer genommen, die Zersetzbarkeit des Joddampfs auch schon in dem § 245 behandelten Falle, bei der Dissociation des Jodwasserstoffgases, berücksichtigen. Praktisch wird dies auf die dort gegebenen Zahlen keinen erheblichen Einfluss haben, doch sei hier wegen des principiellen Interesses die theoretisch strengere Lösung der Aufgabe auch noch durchgeführt.

Das System besteht dann aus vier Molekülarten:

$$n_1\,\text{HJ}, \quad n_2\,\text{H}_2, \quad n_3\,\text{J}_2, \quad n_4\,\text{J}.$$

Die Concentrationen sind:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4},$$

$$c_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}, \quad c_4 = \frac{n_4}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}.$$

Hier sind nun zwei Arten von chemischen Umwandlungen möglich, nämlich:

1. $\nu_1 = -2 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_4 = 0$
2. $\nu_1' = 0 \quad \nu_2' = 0 \quad \nu_3' = -1 \quad \nu_4' = 2$

Gleichgewicht gegen jede der beiden Umwandlungen ist vorhanden, wenn nach (204):

$$1. \quad c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4} = \frac{c_2 c_3}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = a\, e^{-\frac{b}{\vartheta}}$$

$$2. \quad c_1^{\nu_1'} c_2^{\nu_2'} c_3^{\nu_3'} c_4^{\nu_4'} = \frac{c_4^2}{c_3} = \frac{n_4^2}{n_3 (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)} = a'\, e^{-\frac{b'}{\vartheta}} \cdot \frac{\vartheta}{p},$$

wobei die Constanten a, b, a', b' die oben berechneten Werthe haben. Da die Gesammtzahl der im System vorhandenen Wasserstoffatome $(n_1 + 2\, n_2)$ und ebenso die der Jodatome $(n_1 + 2 n_3 + n_4)$ als bekannt vorausgesetzt wird, so hat man im Ganzen vier Gleichungen zur eindeutigen Bestimmung der vier Grössen n_1, n_2, n_3, n_4.

§ 248. Aus der allgemeinen Gleichgewichtsformel (204) ersieht man, dass bei endlicher Temperatur und endlichem Druck keine der Concentrationen c jemals gleich Null sein kann, oder mit anderen Worten, dass die Dissociation niemals eine vollständige ist, aber auch niemals ganz verschwinden kann; es finden sich in dem System stets Moleküle von allen möglichen Arten in endlicher, wenn auch vielleicht sehr geringer Anzahl vor. So muss z. B. im Wasserdampf bei jeder Temperatur auch etwas Knallgas, wenn auch nur spurweise, vorhanden sein (vgl. unten § 259). Bei vielen Erscheinungen spielt natürlich dieser Umstand keine Rolle.

V. Capitel. Verdünnte Lösungen.

§ 249. Zur Bestimmung der für das thermodynamische Gleichgewicht charakteristischen Funktion Φ in ihrer Abhängig-

keit von der Temperatur ϑ, dem Druck p und den Zahlen n aller verschiedenen Molekülarten in einem System, welches beliebig viele unabhängige Bestandtheile in beliebig vielen Phasen enthält, kann man genau denselben Weg einschlagen, der uns bei der Untersuchung einer einzigen gasförmigen Phase im vorigen Capitel zum Ziele geführt hat. Zunächst wird durch geeignete Messungen das Volumen V und die Energie U einer einzelnen Phase bestimmt, daraus dann gemäss der Definition (60) die Entropie S dieser Phase berechnet, und somit alle Grössen gewonnen, aus denen nach (75) Φ zusammengesetzt ist. Durch einfache Addition über alle Phasen erhält man dann schliesslich die Funktion Φ des ganzen Systems.

Angesichts der mangelnden Vollständigkeit der bisherigen Messungen lässt sich aber gegenwärtig diese Rechnung, ausser für eine gasförmige Phase, nur durchführen für eine verdünnte Lösung, d. h. für eine Phase, in welcher die Anzahl einer bestimmten Art von Molekülen weitaus überwiegt über die Anzahl aller übrigen in der Phase vorhandenen Molekülarten. Die so ausgezeichnete Molekülart nennen wir von jetzt an das Lösungsmittel (vgl. dagegen § 220), die übrigen Molekülarten die gelösten Stoffe. Bezeichnet also n_0 die Molekülzahl des Lösungsmittels, n_1, n_2, n_3 ... die Molekülzahlen der gelösten Stoffe, so ist die Lösung dann als verdünnt anzusehen, wenn n_0 gross ist gegen jede der Zahlen n_1, n_2, n_3 ... Der Aggregatzustand der Lösung ist vollkommen gleichgültig, sie kann fest, flüssig oder gasförmig sein.

§ 250. Berechnen wir nun, gemäss dem geschilderten Plane, zunächst die Energie U und das Volumen V einer verdünnten Lösung. Die wichtige Vereinfachung, welche die soeben angeführte Definition einer verdünnten Lösung zur Folge hat, beruht auf dem mathematischen Satze, dass eine endliche, stetige und differentiirbare Funktion mehrerer Variabeln, welche sehr kleine Werthe haben, nothwendig eine lineäre Funktion dieser Variabeln ist. Dadurch wird die Art der Abhängigkeit der Grössen U und V von n_0, n_1, n_2, ... von vorneherein angebbar. Physikalisch gesprochen heisst dies, dass die Eigenschaften einer verdünnten Lösung, ausser von den Wirkungen der Moleküle des Lösungsmittels unter sich, nothwendig nur von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels einerseits

und den Molekülen der gelösten Stoffe andrerseits, nicht aber von den Wirkungen der gelösten Stoffe untereinander abhängen können; denn diese letzteren sind klein von höherer Ordnung.

§ 251. In der That: Betrachten wir zunächst die Energie U der Lösung und bilden den Quotienten von U und n_0, der Molekülzahl des Lösungsmittels. Da U nach dem allgemeinen, in § 201 aufgestellten Satze eine homogene Funktion ersten Grades der Molekülzahlen darstellt, so bleibt der Quotient $\frac{U}{n_0}$ ungeändert, wenn sämmtliche Molekülzahlen $n_0, n_1, n_2 \ldots$ in gleichem Verhältniss verändert werden, d. h. dieser Quotient ist eine Funktion der Verhältnisse $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \ldots$ Nun sind aber alle diese Verhältnisse kleine Zahlen, folglich ist die Funktion, die wir als differentiirbar voraussetzen, eine lineäre, und daher von der Form:

$$\frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + u_2 \frac{n_2}{n_0} + \ldots,$$

wobei die Grössen $u_0, u_1, u_2, \ldots$ nicht von den Molekülzahlen, sondern nur von der Temperatur ϑ, dem Druck p und der Beschaffenheit der in der Lösung vorhandenen Molekülarten abhängen, und zwar u_0 nur von der Beschaffenheit des Lösungsmittels (denn für $n_1 = 0 = n_2 = \ldots$ reducirt sich die Energie auf $n_0 u_0$) ferner u_1 nur von der Beschaffenheit der ersten gelösten Molekülart und der des Lösungsmittels, u_2 nur von der Beschaffenheit der zweiten gelösten Molekülart und der des Lösungsmittels, u. s. w. u_0 entspricht also den Wechselwirkungen der Moleküle des Lösungsmittels unter sich, u_1 denjenigen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Molekülen erster Art, u_2 denjenigen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Molekülen zweiter Art, u. s. w. Hiemit ist zugleich ein Einwurf widerlegt, welcher der neueren Theorie verdünnter Lösungen zu wiederholten Malen gemacht worden ist, dass sie nämlich die verdünnten Lösungen einfach wie Gase behandle und keine Rücksicht nehme auf den Einfluss des Lösungsmittels.

§ 252. Wenn die Verdünnung nicht hinreichend ist, um diese einfachste Form der Funktion U zu rechtfertigen, so kann man genauere Beziehungen erhalten, wenn man die Entwicklung nach der TAYLOR'schen Reihe noch weiter fortsetzt:

$$\frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + \ldots + u_{11} \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 + 2 u_{12} \frac{n_1}{n_0} \frac{n_2}{n_0} + u_{22} \left(\frac{n_2}{n_0}\right)^2 + \ldots .$$

dann erhält man in den Coefficienten u_{11}, u_{12}, u_{22} .... auch den Einfluss der Wechselwirkungen der gelösten Molekülarten untereinander. Dies dürfte in der That der einzige gangbare Weg sein, um zu einer rationellen thermodynamischen Theorie von Lösungen beliebiger Concentration zu gelangen.

§ 253. Wir wollen hier jedoch bei der einfachsten Form stehen bleiben und schreiben:

$$\left.\begin{aligned} U &= n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots \\ \text{Ganz ebenso:} \quad V &= n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots \end{aligned}\right\} \quad (209)$$

Inwieweit diese Gleichungen den Thatsachen entsprechen, lässt sich aus den Folgerungen entscheiden, zu denen sie führen. Eine derselben soll hier ausführlicher besprochen werden. Verdünnt man die Lösung noch weiter, indem man ihr ein Molekül des Lösungsmittels von demselben Aggregatzustand wie die Lösung zusetzt, und hält dabei den Druck p und die Temperatur ϑ constant, so lässt sich mittelst der letzten Gleichungen die eintretende Volumenänderung und Wärmetönung berechnen.

Ein Molekül des reinen Lösungsmittels, immer bei der nämlichen Temperatur und dem nämlichen Druck genommen, besitzt das Volumen v_0 und die Energie u_0. Nach vollzogener Verdünnung ist nun das Volumen der Lösung geworden:

$$V' = (n_0 + 1) v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots$$

und die Energie ist geworden:

$$U' = (n_0 + 1) u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots$$

Die durch die Verdünnung bewirkte Volumendilatation erhält man, wenn man die Summe des ursprünglichen Volumens V der Lösung und des Volumens v_0 eines Moleküls reinen Lösungsmittels subtrahirt von dem schliesslichen Volumen V'. Also:

$$V' - (V + v_0),$$

d. h. die Volumendilatation ist gleich Null. Die von Aussen zugeführte Wärme ergibt sich nach dem ersten Hauptsatze (47) gleich:

$$U' - (U + u_0) + p\,(V' - (V + v_0))$$

und verschwindet ebenfalls.

Bei diesen Schlüssen ist vorausgesetzt, dass bei der Verdünnung die Molekülzahlen der gelösten Stoffe $n_1, n_2, \ldots$ ungeändert bleiben, d. h. dass durch den Verdünnungsprozess keine chemischen Aenderungen der gelösten Stoffe (z. B. Aenderungen des Dissociationsgrades) bewirkt werden. In einem solchen Falle würden in den Gleichungen für U' und V' die Molekülzahlen der gelösten Stoffe andere Werthe haben als in denen für U und V, und daher bei der Subtraktion nicht fortfallen. Daher lässt sich folgender Satz aussprechen: Eine verdünnte Lösung besitzt die Eigenschaft, dass eine weitere Verdünnung, die ohne chemische Aenderung der gelösten Stoffe verläuft, weder merkliche Volumenänderung noch merkliche Wärmetönung hervorruft, oder mit anderen Worten: Jede Volumenänderung oder Wärmetönung, die eine verdünnte Lösung bei weiterer Verdünnung zeigt, muss einer chemischen Umwandlung unter den Molekülen der gelösten Stoffe zugeschrieben werden.

§ 254. Gehen wir nun weiter zur Berechnung der Entropie S einer verdünnten Lösung. Nach (60) ist für constante Molekülzahlen $n_0, n_1, n_2 \ldots.$

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{\vartheta}$$

und nach (209):

$$dS = n_0 \frac{u_0 + p\,dv_0}{\vartheta} + n_1 \frac{u_1 + p\,dv_1}{\vartheta} + n_2 \frac{u_2 + p\,dv_2}{\vartheta} + \ldots.$$

Da nun die u und v nur von ϑ und p, nicht aber von den n abhängen, so müssen die Coeffizienten von $n_0, n_1, n_2 \ldots.$ auch einzeln vollständige Differentiale sein, d. h. es muss gewisse nur von ϑ und p abhängige Grössen s geben, derart dass

$$(210)\qquad \begin{cases} ds_0 = \dfrac{u_0 + p\,dv_0}{\vartheta} \\[2ex] ds_1 = \dfrac{u_1 + p\,dv_1}{\vartheta} \\[2ex] ds_2 = \dfrac{u_2 + p\,dv_2}{\vartheta} \\ \ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Dann ist:

$$(211)\qquad S = n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \ldots. + C,$$

wobei die Integrationsconstante C nicht von ϑ und p, wohl aber von den Molekülzahlen abhängen kann.

Wenn man daher den Werth von C für irgend eine spezielle Temperatur und einen speziellen Druck in seiner Abhängigkeit von den Molekülzahlen n_0, n_1, n_2 ... kennt, so ist dieser Werth zugleich auch der allgemeine Ausdruck von C für beliebige Temperaturen und Drucke.

Nun wollen wir für den speziellen Fall, dass die Temperatur gross und der Druck klein ist, C als Funktion der n berechnen. Bei gehöriger Steigerung der Temperatur und gehöriger Erniedrigung des Druckes wird die Lösung, welchem Aggregatzustand sie ursprünglich auch angehören mag, jedenfalls vollständig in den gasförmigen Zustand übergehen. Dabei werden in Wirklichkeit zugleich chemische Aenderungen eintreten, d. h. die Molekülzahlen n werden sich verändern; wir wollen aber den Vorgang derartig voraussetzen, dass alle Molekülzahlen ungeändert bleiben, weil nur dann auch die Grösse C ihren Werth behält. Ein solcher Prozess ist nur in idealem Sinne ausführbar, da er durch labile Zustände hindurchführt; allein es steht seiner Benutzung hier nichts im Wege, weil der obige Ausdruck von S nicht allein für stabile Gleichgewichtszustände, sondern für alle Zustände Giltigkeit besitzt, welche durch ganz beliebige Werthe der Variabeln ϑ, p, n_0, n_1, n_2 ... charakterisirt sind. Der stabile Gleichgewichtszustand geht ja aus diesen Zuständen erst durch eine weitere, unten aufzustellende Bedingung als spezieller Fall hervor.

Da bei genügend erhöhter Temperatur und erniedrigtem Druck jedes gasförmige System eine so geringe Dichte annimmt, dass man es als Mischung idealer Gase betrachten kann (§ 21 und § 43), so haben wir hiefür nach (194), unter Berücksichtigung des Umstandes, dass hier die erste Molekülart mit dem Index 0 bezeichnet ist:

$$S = n_0\left(c_{v_0}\log\vartheta + R\log\frac{\vartheta}{p}\right) + n_1\left(c_{v_1}\log\vartheta + R\log\frac{\vartheta}{p}\right) + \ldots + C \quad (212)$$

wobei C, unabhängig von ϑ und p, den in (198) angegebenen Werth hat. Durch Vergleichung mit (211) erkennt man, dass der Ausdruck von S durch blosse Temperatur- und Druckänderungen nur dann aus (211) in (212) übergehen kann, wenn die Grösse C in beiden Ausdrücken dieselbe ist, d. h. wenn nach (198)

$$C = n_0 (k_0 - R \log c_0) + n_1 (k_1 - R \log c_1) + \ldots .$$

Dabei ist $k_0, k_1, k_2 \ldots$ constant und die Concentrationen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}, \ldots\ldots$$

Somit wird aus (211) die Entropie einer verdünnten Lösung bei beliebiger Temperatur und Druck:

(213) $\quad S = n_0 (s_0 + k_0 - R \log c_0) + n_1 (s_1 + k_1 - R \log c_1) + \ldots$

Setzen wir noch zur Abkürzung die nur von ϑ und p, nicht aber von den Molekülzahlen n abhängigen Grössen:

(214) $$\left\{ \begin{aligned} s_0 + k_0 - \frac{u_0 + p v_0}{\vartheta} &= \varphi_0 \\ s_1 + k_1 - \frac{u_1 + p v_1}{\vartheta} &= \varphi_1 \\ s_2 + k_2 - \frac{u_2 + p v_2}{\vartheta} &= \varphi_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \right.$$

so wird schliesslich aus (75), (213) und (209)

(215) $\quad \Phi = n_0 (\varphi_0 - R \log c_0) + n_1 (\varphi_1 - R \log c_1) + n_2 (\varphi_2 - R \log c_2) + \ldots$

und damit sind die thermodynamischen Eigenschaften einer verdünnten Lösung bestimmt.

§ 255. Wir können nun sogleich übergehen zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung für ein aus verschiedenen Phasen bestehendes System. Was zunächst die Bezeichnung betrifft, so wollen wir, wie bisher, die verschiedenen Molekülarten innerhalb einer Phase durch Zahlenindices, die verschiedenen Phasen aber, wie im dritten Capitel, durch beigefügte Striche unterscheiden, wobei der Einfachheit halber die erste Phase ganz ohne Striche bleiben soll. Dann wird das ganze System dargestellt durch das Symbol:

(216) $$\left\{ \begin{aligned} & n_0 m_0, \; n_1 m_1, \; n_2 m_2, \ldots + n_0' m_0', \; n_1' m_1', \; n_2' m_2', \ldots \\ & \qquad + n_0'' m_0'', \; n_1'' m_1'', \ldots + \ldots \end{aligned} \right.$$

Die Molekülzahlen sind mit n, die Molekulargewichte mit m bezeichnet, und die einzelnen Phasen sind durch +Zeichen von einander getrennt. In den allgemeinen Formeln deuten wir die Summirung über die verschiedenen Molekülarten in einer und derselben Phase durch Anschreiben der einzelnen Summenglieder

an, die Summirung über verschiedene Phasen dagegen durch das Zeichen $\sum$.

Um nun die abgeleiteten Formeln anwenden zu können, wollen wir voraussetzen, dass jede Phase entweder eine Mischung idealer Gase, oder eine verdünnte Lösung darstellt. Letzteres trifft auch dann zu, wenn die Phase überhaupt nur eine einzige Molekülart enthält, wie z. B. ein chemisch homogener fester Niederschlag aus einer flüssigen Lösung. Denn eine einzige Molekülart stellt den speziellen Fall einer verdünnten Lösung dar, in welcher die Concentrationen aller gelösten Stoffe gleich Null sind.

§ 256. Gesetzt nun, es sei in dem System (216) eine isothermisch-isopiestische Aenderung möglich, derart, dass die Molekülzahlen $n_0, n_1, n_2, \ldots, n_0', n_1', n_2', \ldots.$ sich gleichzeitig um $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2, \ldots, \delta n_0', \delta n_1', \delta n_2', \ldots$ ändern; dann besteht nach (79) gegen das Eintreten dieser Aenderung Gleichgewicht, wenn für constant gehaltenes ϑ und p

$$\delta \Phi = 0$$

oder nach (215):

$$\sum(\varphi_0 - R\log c_0)\delta n_0 + (\varphi_1 - R\log c_1)\delta n_1 + (\varphi_2 - R\log c_2)\delta n_2 + \ldots$$
$$+ \sum n_0 \delta(\varphi_0 - R\log c_0) + n_1\delta(\varphi_1 - R\log c_1) + n_2\delta(\varphi_2 - R\log c_2) + \ldots = 0$$

(Die Summationen $\sum$ über alle Phasen des Systems erstreckt.)

Die zweite Reihe verschwindet identisch aus denselben Gründen, die oben, im Anschluss an die Gleichung (200), entwickelt wurden. Führen wir ferner wieder die einfachen ganzzahligen Verhältnisse ein:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_0' : \delta n_1' : \delta n_2' : \ldots.$$
$$= \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu_0' : \nu_1' : \nu_2' : \ldots \tag{217}$$

so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum(\varphi_0 - R\log c_0)\nu_0 + (\varphi_1 - R\log c_1)\nu_1 + (\varphi_2 - R\log c_2)\nu_2 + \ldots. = 0$$

oder:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \frac{1}{R}\sum \nu_0\varphi_0 + \nu_1\varphi_1 + \ldots$$
$$= \log K. \tag{218}$$

K hängt, ebenso wie die Grössen $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \ldots$, nicht von den Molekülzahlen n ab.

§ 257. Die Abhängigkeit der Grösse K von ϑ und p ergibt sich aus ihrer Definition:

$$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{1}{R}\sum \nu_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \vartheta} + \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \vartheta} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \vartheta} + \dots$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = \frac{1}{R}\sum \nu_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} + \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} + \dots$$

Nun ist nach (214) für irgend eine unendlich kleine Aenderung von ϑ und p:

$$d\varphi_0 = d s_0 - \frac{d u_0 + p\, d v_0 + v_0\, d p}{\vartheta} + \frac{u_0 + p v_0}{\vartheta^2} d\vartheta,$$

folglich nach (210):

$$d\varphi_0 = \frac{u_0 + p v_0}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{v_0\, d p}{\vartheta},$$

und daraus:

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \vartheta} = \frac{u_0 + p v_0}{\vartheta^2}, \qquad \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = -\frac{v_0}{\vartheta}.$$

Ebenso:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \vartheta} = \frac{u_1 + p v_1}{\vartheta^2}, \qquad \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} = -\frac{v_1}{\vartheta}, \text{ u. s. w.}$$

Daher ergibt sich:

$$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{1}{R\vartheta^2}\sum (\nu_0 u_0 + \nu_1 u_1 + \dots) + p(\nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \dots)$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{1}{R\vartheta}\sum \nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \dots$$

Bezeichnen wir nun mit s die Volumenvergrösserung des Systems, mit r die von Aussen zugeführte Wärme, wenn bei constanter Temperatur und Druck die Aenderung (217) vor sich geht, so ist nach dem Werthe von V in (209):

$$s = \sum \nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \dots.$$

und nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie:

$$r = \sum (\nu_0 u_0 + \nu_1 u_1 + \dots) + p(\nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \dots)$$

Folglich:

$$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{r}{R\vartheta^2}, \tag{219}$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{s}{R\vartheta}. \tag{220}$$

Der Einfluss der Temperatur auf die Grösse K und mithin auf die Bedingung des Gleichgewichts gegen eine bestimmte chemische Reaktion wird also durch die bei dieser Reaktion eintretende Wärmetönung, der Einfluss des Druckes durch die entsprechende

Volumenänderung des Systems geregelt. Geht die Reaktion ganz ohne Wärmetönung vor sich, so hat die Temperatur garkeinen Einfluss auf das Gleichgewicht; verursacht sie keine Volumenänderung des Systems, so hat der Druck keinen Einfluss auf das Gleichgewicht (vgl. § 211).

Die früheren Gleichungen (205) und (206) sind spezielle Fälle der letzten beiden Gleichungen, wie man sogleich erkennt, wenn für $\log K$ der durch Vergleichung von (218) und (204) hervorgehende spezielle Werth:

$$\log K = \log a - \frac{b}{\vartheta} + (\nu_1 + \nu_2 + \ldots) \log \frac{\vartheta}{p}$$

gesetzt wird.

§ 258. Mittelst der Gleichung (218) lassen sich für ein chemisch veränderliches System so viel Gleichgewichtsbedingungen aufstellen, als Arten von Veränderungen möglich sind, wobei natürlich jedesmal die Grösse K einen anderen Werth hat. Dies entspricht ganz den Forderungen der allgemein gültigen Gibbsschen Phasenregel (§ 204). Denn man muss die Zahl der im System vorhandenen Molekülarten wohl unterscheiden von der Zahl der unabhängigen Bestandtheile des Systems (§ 198). Nur die letztere ist für die Bestimmung der Anzahl und Art der möglichen Phasen entscheidend, während die Zahl der Molekülarten bei der Anwendung der Phasenregel garkeine Rolle spielt. Denn durch Einführung einer neuen Molekülart wird zwar die Zahl der Variabeln vermehrt, dafür wächst aber auch die Zahl der im System möglichen chemischen Umwandlungen und damit auch die der Gleichgewichtsbedingungen in demselben Betrage, so dass die Anzahl der unabhängigen Variabeln davon ganz unberührt bleibt.

§ 259. Die Gleichung (218) lehrt ferner, dass, vom allgemeinen Standpunkte aus betrachtet, alle im ganzen System überhaupt möglichen Molekülarten auch in jeder einzelnen Phase in endlicher Zahl vertreten sein müssen, dass z. B. in einem aus einer wässrigen Lösung ausgefallenen festen Niederschlag immer auch Wassermoleküle vorkommen, ja dass sogar bei der Berührung fester Körper, sobald man nur hinreichend lange wartet, eine theilweise Auflösung des einen in dem andern eintritt. Denn die für das Gleichgewicht maassgebende Grösse K besitzt nach ihrer Definition (218) für jede überhaupt mögliche chemische

Veränderung einen bestimmten im Allgemeinen endlichen Werth, und es kann daher nach der Gleichung (218) keine der Concentrationen c genau gleich Null werden, solange Temperatur und Druck endlich bleiben. Diese durch die Thermodynamik bedingte prinzipielle Auffassung hat sich schon nach verschiedenen Seiten hin fruchtbar gezeigt, wie z. B. in der Erklärung der Thatsache, dass weder ein Gas, noch eine Flüssigkeit, noch auch ein fester Körper jemals vollständig von den letzten Spuren fremder gelöster Stoffe befreit werden kann. Aus ihr folgt auch, dass es im absoluten Sinne keine semipermeable Wand geben kann. Denn unter allen Umständen wird sich mit der Zeit die Substanz der Wand mit jedem der in einer angrenzenden Phase befindlichen Stoffe sättigen, und daher auch jeden Stoff nach der anderen Seite wieder abgeben (vgl. § 229).

Andrerseits wird durch die genannte Auffassung die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften einer Lösung beträchtlich complicirt, da man, um sicher zu gehen, von vorneherein immer alle bei den gegebenen Bestandtheilen überhaupt möglichen Arten von Molekülen als in der Lösung wirklich vorhanden annehmen muss, und erst dann Vernachlässigungen eintreten lassen darf, wenn man sich durch eine besondere Untersuchung überzeugt hat, dass einzelne Molekülarten in ihr nicht in merklichem Maasse vorkommen. Auf diesen Punkt ist wahrscheinlich in vielen Fällen eine scheinbar auftretende Nichtübereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung zurückzuführen.

Es sollen nun einige der wichtigsten speziellen Fälle näher besprochen werden. Die Anordnung ist in erster Linie nach der Zahl der unabhängigen Bestandtheile des Systems (§ 198), in zweiter nach der Zahl der Phasen eingerichtet.

§ 260. Ein unabhängiger Bestandtheil in einer Phase. Nach der Phasenregel hängt der innere Zustand der Phase von zwei Variabeln ab, also z. B. von der Temperatur ϑ und dem Druck p. Dabei kann die Phase beliebig viele Molekülarten enthalten. So wird eine Quantität flüssiges Wasser ausser den einfachen H_2O-Molekülen auch Doppel- und mehrfache Moleküle, ferner Moleküle H_2 und O_2, auch H_2O_2, ferner geladene Ionen $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{HO}$ und $\overset{--}{O}$, u. s. w. in endlichem Betrage enthalten. Die elektrischen Ladungen der Ionen spielen in der Thermodynamik

keine besondere Rolle, solange nicht die elektrischen Kräfte mit den thermodynamischen in Collision gerathen, was nur und immer dann eintritt, wenn die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung eine Vertheilung der Ionen in den verschiedenen Phasen des Systems verlangt, bei welcher vermöge der unveränderlichen Ladungen der Ionen freie Elektricität im Innern einer Phase auftreten müsste. Einem solchen Zustande widersetzen sich die elektrischen Kräfte mit grosser Stärke, und es tritt eine Abweichung von dem rein thermodynamischen Gleichgewicht ein, welche andrerseits durch entstehende Potentialdifferenzen zwischen den betr. Phasen compensirt wird. Eine allgemeine Uebersicht über diese elektromolekularen Erscheinungen lässt sich gewinnen, wenn man die Werthe der Entropie und der Energie des Systems durch Hinzufügung elektrischer Glieder verallgemeinert. Doch beschränken wir uns hier auf die Betrachtung unelektrischer Zustände, und brauchen daher garkeine Rücksicht zu nehmen auf die elektrischen Ladungen der Ionen, die wir einfach wie andere Moleküle behandeln.

In dem vorliegenden Falle sind also die Concentrationen sämmtlicher Molekülarten durch ϑ und p bestimmt. Eine Berechnung der Concentrationen ist bisher nur für die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HO}$ gelungen (die Zahl der $\overset{--}{O}$-Ionen ist dagegen zu vernachlässigen) und zwar u. A. durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung, die allein von den Ionen herrührt. Nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER ist der Dissociationsgrad des Wassers, d. h. das Verhältniss der Masse des in Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HO}$ gespaltenen Wassers zu der Gesammtmasse des Wassers bei 18° Cels.:

$$14{,}3 \cdot 10^{-10}.$$

Diese Zahl stellt zugleich das Verhältniss der Zahl der dissociirten Moleküle zu der Gesammtzahl der Moleküle vor. Die Thermodynamik gestattet die Abhängigkeit der Dissociation von der Temperatur zu berechnen.

Stellen wir die Bedingung des Gleichgewichtszustandes auf. Das Symbol des Systems ist nach (216):

$$n_0\, H_2O,\ n_1\, \overset{+}{H},\ n_2\, \overset{-}{HO}.$$

Die Gesammtzahl der Moleküle sei $n = n_0 + n_1 + n_2$, die Concentrationen der einzelnen Molekülarten demnach:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}.$$

Die in Betracht kommende chemische Umwandlung:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2$$

besteht in der Dissociation eines Moleküls H_2O in je ein Molekül $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HO}$, also:

$$\nu_0 = -1 \qquad \nu_1 = 1 \qquad \nu_2 = 1.$$

Also ist nach (218) im Gleichgewichtszustand:

$$-\log c_0 + \log c_1 + \log c_2 = \log K$$

oder, da $c_1 = c_2$ und c_0 nahezu $= 1$

$$2 \log c_1 = \log K.$$

Dies ergibt für die Abhängigkeit der Concentration c_1 von der Temperatur nach (219):

$$2 \frac{\partial \log c_1}{\partial \vartheta} = \frac{1}{R} \frac{r}{\vartheta^2}. \tag{221}$$

r, die für die Dissociation eines Moleküls H_2O in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HO}$ nöthige Wärmezufuhr, ist nach Arrhenius gleich der Wärmetönung bei der Neutralisation einwerthiger starker Basen und Säuren in verdünnter wässriger Lösung, also nach den Messungen von J. Thomsen bei mittleren Temperaturen annähernd:

$$r = \frac{40\,45\,000}{\vartheta} \text{ cal.}$$

Daraus folgt mit Reduktion der cal. auf absolutes Maass nach (34):

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial \vartheta} = \frac{1}{2 \cdot 1{,}971} \cdot \frac{40\,45\,000}{\vartheta^3}.$$

Integrirt:

$$\log c_1 = -\frac{40\,45\,000}{7{,}884} \cdot \frac{1}{\vartheta^2} = -\frac{513000}{\vartheta^2} + \text{const.}$$

$$c_1 = C \cdot e^{-\frac{513000}{\vartheta^2}}.$$

Der Werth der Constanten C ergibt sich aus der oben für 18°, also $\vartheta = 291$, angeführten Zahl für den Dissociationsgrad:

$$c_1 = c_2 = 14{,}3 \cdot 10^{-10}$$

als:

$$C = 6{,}1 \cdot 10^{-7}$$

und damit auch der Dissociationsgrad für jede beliebige Temperatur. Derselbe befindet sich in guter Uebereinstimmung mit der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen elektrischen Leitfähigkeit des reinen Wassers. Erst für den absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet die Dissociation und mit ihr die Leitfähigkeit, während sie mit wachsender Temperatur nicht etwa über alle Grenzen wächst, sondern nur bis zu einem bestimmten durch die Constante C ausgedrückten Maximum.

§ 261. Ein unabhängiger Bestandtheil in zwei oder in drei Phasen. Das Wesentlichste dieser Fälle ist schon früher im zweiten Capitel und in den §§ 205—207, sowie § 213 behandelt worden.

§ 262. Zwei unabhängige Bestandtheile in einer Phase (Lösung eines Stoffes in einem homogenen Lösungsmittel). Nach der Phasenregel ist ausser dem Druck und der Temperatur noch eine Variable beliebig, z. B. die in 1 Liter Lösung enthaltene Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes, wie sie unmittelbar gemessen wird. Dann ist die Concentration jeder einzelnen Molekülart bestimmt, mag sie durch Dissociation, durch Association, durch Hydratbildung oder durch Hydrolyse der gelösten Moleküle entstehen. Betrachten wir zunächst den einfachen Fall eines binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure in Wasser. Das Symbol des Systems ist nach (216):

$$n_0\, H_2O, \quad n_1\, H_4C_2O_2, \quad n_2\, \overset{+}{H}, \quad n_3\, \overset{-}{H_3C_2O_2}.$$

Die Gesammtzahl der Moleküle sei:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \qquad \text{(nahe gleich } n_0\text{)}.$$

Die Concentrationen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}, \qquad c_3 = \frac{n_3}{n}.$$

Die einzige thatsächlich in Betracht kommende Umwandlung

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3$$

besteht in der Dissociation eines Moleküls $H_4C_2O_2$ in seine beiden Ionen, also

$$\nu_0 = 0, \qquad \nu_1 = -1, \qquad \nu_2 = 1, \qquad \nu_3 = 1.$$

Daher ist nach (218) im Gleichgewichtszustand:

$$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K$$

oder, da $c_2 = c_3$,

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K. \tag{222}$$

Nun ist als bekannt anzusehen die Summe:

$$c_1 + c_2 = c,$$

da die Gesammtzahl $(n_1 + n_2)$ der undissociirten und dissociirten Säuremoleküle und auch die Gesammtzahl n_0 der Wassermoleküle, welche $= n$ gesetzt werden kann, direkt gemessen wird. Daher lassen sich c_1 und c_2 aus den letzten beiden Gleichungen berechnen. Es folgt daraus für die Concentrationen c_1 und c_2 der undissociirten und der dissociirten Moleküle, im Verhältniss zu der Gesammtconcentration c:

$$\frac{c_1}{c} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - \frac{K}{2c}\left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1\right),$$

$$\frac{c_2}{c} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{K}{2c}\left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1\right).$$

Mit wachsender Verdünnung, also abnehmendem c wächst das Verhältniss $\frac{c_2}{c}$ in bestimmter Weise bis gegen 1, d. h. bis zur vollständigen Dissociation, und daraus ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von gegebener Concentration das zuerst von Ostwald aufgestellte sogenannte Verdünnungsgesetz der binären Elektrolyte, welches in zahlreichen Fällen durch die Erfahrung bestätigt worden ist (vgl. aber § 259).

Auch die Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Temperatur ergibt sich hier in ganz ähnlicher Weise wie in § 260 durch Berücksichtigung der bei der Dissociation auftretenden Wärmetönung. Umgekehrt lässt sich aus der Veränderlichkeit der Dissociation mit der Temperatur die Dissociationswärme berechnen, wie zuerst von Arrhenius gezeigt wurde.

§ 263. Gewöhnlich wird in der Lösung eines Stoffes nicht eine einzige, sondern eine grosse Anzahl von chemischen Re-

aktionen möglich sein, und dementsprechend enthält das vollständige System eine lange Reihe von Molekülarten. Wir wollen hier beispielsweise noch den Fall eines Elektrolyten behandeln, der sich auf verschiedene Weise in Ionen spalten kann, nämlich eine wässerige Lösung von Schwefelsäure.

Das System ist nach (216):

$$n_0\,H_2O,\quad n_1\,H_2SO_4,\quad n_2\,\overset{+}{H},\quad n_3\,H\overset{-}{SO}_4,\quad n_4\,\overset{--}{SO}_4.$$

Die Gesammtzahl der Moleküle ist:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \qquad \text{(nahe gleich } n_0\text{)}.$$

Die Concentrationen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n},\quad c_1 = \frac{n_1}{n},\quad c_2 = \frac{n_2}{n},\quad c_3 = \frac{n_3}{n},\quad c_4 = \frac{n_4}{n}.$$

Hier kommen zwei verschiedenartige Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_4$$

in Betracht, nämlich erstens die Spaltung eines Moleküls H_2SO_4 in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $H\overset{-}{SO}_4$:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = -1 \qquad \nu_2 = 1 \qquad \nu_3 = 1 \qquad \nu_4 = 0,$$

zweitens die Spaltung eines Ions $H\overset{-}{SO}_4$ in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{--}{SO}_4$:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = 0 \qquad \nu_2 = 1 \qquad \nu_3 = -1 \qquad \nu_4 = 1.$$

Daher gelten nach (218) im Gleichgewichtszustand die beiden Bedingungen:

$$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K$$

$$\log c_2 - \log c_3 + \log c_4 = \log K'$$

oder:

$$\frac{c_2\,c_3}{c_1} = K,$$

$$\frac{c_2\,c_4}{c_3} = K'.$$

Hiezu kommt noch die Bedingung, welche ausspricht, dass in der Gesammtmenge des gelösten Stoffes die Zahl der SO_4-Radikale $(n_1 + n_3 + n_4)$ halb so gross ist als die der H-Atome $(2n_1 + n_2 + n_3)$; denn sonst enthielte das System mehr als zwei unabhängige Bestandtheile. Diese Bedingung lautet:

$$2\,c_4 + c_3 = c_2.$$

Endlich ist als gegeben anzusehen die Gesammtmenge der gelösten Schwefelsäure, also

$$c_1 + c_3 + c_4 = c.$$

Die letzten vier Gleichungen ergeben für die vier Concentrationen c_1, c_2, c_3, c_4 bestimmte Werthe, wodurch der Gleichgewichtszustand gefunden ist.

Für eine genauere Rechnung müsste man in der Lösung jedenfalls noch andere Molekülarten berücksichtigen. Jede neue Molekülart bedingt eine neue Unbekannte, aber auch eine neue Art der Umwandlung und daher eine neue Bedingung für das Gleichgewicht, so dass der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt bleibt.

§ 264. Zwei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen. Nach der Phasenregel ist der Gleichgewichtszustand durch zwei Variable, etwa Temperatur und Druck, bestimmt. Zur besseren Uebersicht über dies weite Gebiet von Erscheinungen empfiehlt es sich, hier zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem nur eine der beiden Phasen beide Bestandtheile in merklichen Mengen enthält, oder beide Phasen beide Bestandtheile enthalten.

Nehmen wir zunächst den einfacheren Fall, dass die eine (erste) Phase beide Bestandtheile, die andere (zweite) Phase dagegen nur einen einzigen Bestandtheil enthält. Genau genommen ist nach § 259 diese Voraussetzung niemals zutreffend, aber sie genügt doch in sehr vielen Fällen bis auf unmessbar kleine Fehler den beobachtbaren Thatsachen. Die Anwendung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (218) auf diesen Fall führt auf ganz verschiedene Gesetze, je nachdem der in der zweiten Phase isolirt vorkommende Bestandtheil in der ersten Phase als gelöster Stoff oder als Lösungsmittel (§ 249) auftritt. Wir scheiden daher den Fall noch in zwei Unterabtheilungen.

§ 265. Der in der zweiten Phase isolirt vorkommende Bestandtheil bildet in der ersten Phase den gelösten Stoff. Ein Beispiel dafür ist die Absorption eines Gases, z. B. Kohlensäure, in einer Flüssigkeit von verhältnissmässig unmerklich kleiner Dampfspannung, z. B. Wasser bei einer nicht zu hohen Temperatur.

Das Symbol des aus zwei Phasen bestehenden Systems ist nach (216):

$$n_0 \, H_2O, \; n_1 CO_2 + n_0' \, CO_2.$$

Die Concentrationen der einzelnen Molekülarten des Systems in den beiden Phasen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \qquad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Die in Betracht kommende Umwandlung:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_0'$$

besteht hier in der Verdampfung eines Moleküls Kohlensäure aus der Lösung, also:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = -1 \qquad \nu_0' = 1.$$

Die Gleichgewichtsbedingung (218):

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_0' \log c_0' = \log K$$

wird daher hier:

$$-\log c_1 = \log K \tag{223}$$

d. h. bei bestimmter Temperatur und Druck (wodurch K bestimmt ist) ist auch die Concentration c_1 des Gases in der Lösung bestimmt. Die Aenderung der Concentration mit Druck und Temperatur ergibt sich durch Substitution der letzten Gleichung in die Gleichungen (219) und (220). Es folgt daraus:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial p} = \frac{1}{R} \frac{s}{\vartheta} \tag{224}$$

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial \vartheta} = -\frac{1}{R} \frac{r}{\vartheta^2}, \tag{225}$$

s ist die bei der isothermischen und isopiestischen Verdampfung eines Moleküls CO_2 eintretende Volumenzunahme des Systems, r die dabei von Aussen eintretende Wärmemenge. Da nun s nahezu das Volumen eines Moleküls gasförmiger Kohlensäure darstellt, so kann man nach (16) angenähert setzen:

$$s = \frac{R \vartheta}{p}$$

und die Gleichung (224) ergibt:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial p} = \frac{1}{p}.$$

Integrirt:

$$\log c_1 = \log p + \text{const.}$$

oder:

$$c_1 = C \cdot p, \tag{226}$$

d. h. die Concentration des gelösten Gases ist proportional dem Druck des freien Gases über der Lösung (Gesetz von Henry). Der Proportionalitätsfaktor C, der ein Maass für die Löslichkeit des Gases abgibt, hängt noch von der Temperatur ab; in welcher Weise, lehrt die Gleichung (225), die mit (226) combinirt ergibt:

$$\frac{\partial \log C}{\partial \vartheta} = -\frac{1}{R}\frac{r}{\vartheta^2}.$$

Erfolgt also die Verdampfung des Gases aus der Lösung unter Wärmezufuhr von Aussen, so ist r positiv, und die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Umgekehrt lässt sich aus der Veränderlichkeit von C mit der Temperatur die Wärmetönung r bei der Absorption berechnen. Es ergibt sich:

$$r = -\frac{R\vartheta^2}{C}\cdot\frac{\partial C}{\partial \vartheta}.$$

Nach den Versuchen von Naccari und Pagliani ist bei 20° C. ($\vartheta = 293$) die Löslichkeit von Kohlensäure in Wasser, ausgedrückt in einer Einheit, auf die es hier nicht wesentlich ankommt: 0,8928, und ihr Temperaturcoefficient: $-0{,}02483$ und daher, mit Berücksichtigung von (34):

$$r = \frac{1{,}971 \cdot 293^2 \cdot 0{,}02483}{0{,}8928} = 4700 \text{ cal.}$$

Thomsen fand für die Wärmetönung bei der Absorption eines Moleküls Kohlensäure in Wasser 5880 cal. Der Fehler liegt (nach Nernst) wohl auf Seite der Messung des Löslichkeitscoeffizienten.

Von dem ganzen Betrage der Wärmetönung entfällt nach (48) der Theil:

$$R\vartheta \text{ oder } 1{,}97 \cdot 293 = 586 \text{ cal.}$$

auf die äussere Arbeit.

§ 266. Ein weiteres hieher gehöriges Beispiel ist die Sättigung eines flüssigen Lösungsmittels mit einem schwerlöslichen Salze, z. B. Bernsteinsäure in Wasser. Das Symbol dieses Systems ist nach (216):

$$n_0\, H_2O\,,\quad n_1\, H_6C_4O_4 + n_0'\, H_6C_4O_4\,,$$

wenn man von der geringen Dissociation der Säure in der Lösung absieht. Die Berechnung des Gleichgewichtszustandes ergibt genau in der nämlichen Bezeichnung wie in (223):

$$-\log c_1 = \log K,$$

also bestimmt durch Temperatur und Druck; ferner nach (219):

$$r = -R\vartheta^2 \frac{\partial \log c_1}{\partial \vartheta}. \tag{227}$$

Mittelst dieser Gleichung berechnete zuerst VAN'T HOFF r aus der Löslichkeit der Bernsteinsäure bei 0^0 (2,88) und bei $8,5^0$ (4,22). Es ist dann nahezu:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial \vartheta} = \frac{\overset{e}{\log} 4,22 - \overset{e}{\log} 2,88}{8,5} = 0,04494.$$

Daraus folgt für $\vartheta = 273$ in Calorieen:

$$r = -1,971 \cdot 273^2 \cdot 0,04494 = -6600 \text{ cal.}$$

d. h. beim Ausfällen eines Moleküls fester Substanz aus der Lösung werden 6600 cal. nach Aussen abgegeben. BERTHELOT fand dagegen als Lösungswärme 6700 cal.

Betrachtet man r als von der Temperatur unabhängig, was in manchen Fällen in erster Annäherung gestattet sein wird, so lässt sich die Gleichung (227) nach ϑ integriren und liefert:

$$\log c_1 = \frac{r}{R\vartheta} + \text{const.}$$

§ 267. Die Beziehung (227) zwischen der Lösungswärme und dem Temperaturcoefficienten der Löslichkeit wird ungültig, wenn das Salz in der Lösung eine merkliche chemische Umbildung, z. B. Dissociation, erleidet. Dann sind in der Lösung neben den normalen Molekülen auch dissociirte vorhanden, wie z. B. in folgendem System von Wasser und Silberacetat:

$$n_0 H_2O, \; n_1 AgH_3C_2O_2, \; n_2 \overset{+}{Ag}, \; n_3 H_3\overset{-}{C}_2O_2 + n_0' AgH_3C_2O_2.$$

Hier ist die Gesammtzahl aller Moleküle in der Lösung:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \qquad (\text{nahe gleich } n_0),$$

dann sind die Concentrationen der einzelnen Molekülarten in beiden Phasen:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}, \quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Die möglichen Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_0'$$

bestehen erstens in der Ausfällung eines Moleküls Silberacetat aus der Lösung:

$$\nu_0 = 0\,, \quad \nu_1 = -1\,, \quad \nu_2 = 0\,, \quad \nu_3 = 0\,, \quad \nu_0' = 1\,,$$

zweitens in der Dissociation eines Moleküls Silberacetat:

$$\nu_0 = 0 \quad \nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_0' = 0\,.$$

Es gelten also nach (218) die beiden Gleichgewichtsbedingungen:

erstens: $$-\log c_1 = \log K,$$

zweitens: $$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K'$$

oder, da $c_2 = c_3$

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K',$$

d. h. bei bestimmter Temperatur und Druck ist erstens die Concentration c_1 der undissociirten Moleküle in der mit dem Salz gesättigten Lösung eine ganz bestimmte, und die Concentration c_2 der dissociirten Moleküle bestimmt sich zweitens aus der der undissociirten c_1 nach dem schon oben unter (222) abgeleiteten Dissociationsgesetz eines Elektrolyten. Da nun durch die Messung der Löslichkeit der Werth von $c_1 + c_2$, durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung aber der Werth von c_2 gefunden wird, so lassen sich hieraus die Grössen K und K' für irgend eine beliebige Temperatur berechnen. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur liefert dann nach (219) ein Maass einerseits für die bei der Ausfällung eines undissociirten Moleküls aus der Lösung, andrerseits für die bei der Dissociation eines gelösten Moleküls auftretende Wärmetönung, und daraus ergibt sich nach Jahn eine Methode, um aus der gemessenen Löslichkeit des festen Salzes und der gemessenen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen die wirkliche Lösungswärme des Salzes zu berechnen, d. h. die Wärmetönung, die eintritt, wenn ein Molekulargewicht des festen Salzes aufgelöst und ausserdem der Bruchtheil $\frac{c_2}{c_1 + c_2}$ in seine Ionen dissociirt wird, sowie es dem thatsächlichen Lösungsvorgang entspricht.

§ 268. Der in der zweiten Phase isolirt vorkommende Bestandtheil bildet in der ersten Phase das Lösungsmittel. Dieser Fall findet sich immer dann verwirklicht, wenn sich aus einer Lösung beliebigen Aggregatzustandes das reine Lösungsmittel in

einem anderen Aggregatzustand, z. B. durch Gefrieren, Verdampfen, Schmelzen, Sublimiren, ausscheidet. Der allgemeine Typus eines solchen aus zwei Phasen bestehenden Systems ist nach (216):

$$n_0 m_0, \; n_1 m_1, \; n_2 m_2, \; n_3 m_3, \; \ldots . + n_0' m_0',$$

wobei noch offen gelassen ist, ob das Lösungsmittel in den beiden Aggregatzuständen gleiches oder verschiedenes Molekulargewicht besitzt. Die Summe der Molekülzahlen in der Lösung ist:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \ldots . \qquad \text{(nahe gleich } n_0\text{)}.$$

Die Concentrationen der einzelnen Molekülarten sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad \ldots . \quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Eine mögliche Umwandlung:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots . : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots . . : \delta n_0'$$

ist der Austritt eines Moleküls des Lösungsmittels aus der ersten Phase in die zweite, d. h.

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \ldots \nu_0' = \frac{m_0}{m_0'}. \tag{228}$$

Das Gleichgewicht erfordert also nach (218) die Bedingung:

$$-\log c_0 + \frac{m_0}{m_0'} \log c_0' = \log K$$

und mit Berücksichtigung der obigen Werthe von c_0 und c_0'

$$\log \frac{n}{n_0} = \log K.$$

Nun ist:

$$\frac{n}{n_0} = 1 + \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots .}{n_0}$$

also, da der Bruch rechts sehr klein ist:

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_0} = \log K. \tag{229}$$

Nach der allgemeinen Definition in (218) ist hier:

$$\log K = \frac{1}{R}\left(\nu_0 \varphi_0 + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots . + \nu_0' \varphi_0'\right),$$

oder mit Berücksichtigung der Werthe der ν in (228):

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots .}{n_0} = \frac{1}{R}\left(\frac{m_0}{m_0'} \varphi_0' - \varphi_0\right). \tag{230}$$

Nach dieser Gleichung ist der Ausdruck rechts, oder $\log K$, ebenfalls sehr klein.

Nehmen wir einmal den speziellen Fall, dass $\log K$ genau gleich Null wird, d. h. dass die Zahl der gelösten Moleküle $n_1 + n_2 + \ldots$ ganz verschwindet und mithin statt der Lösung das reine Lösungsmittel vorhanden ist. Dann ist nach (230):

$$\frac{\varphi_0}{m_0} = \frac{\varphi_0'}{m_0'}$$

und da φ_0 und φ_0' nur von ϑ, p und der Natur des Lösungsmittels abhängen, nicht aber von der Natur der gelösten Stoffe, so spricht diese Gleichung eine bestimmte Bedingung zwischen Temperatur und Druck aus, und dies ist in der That die Bedingung, welche ϑ und p erfüllen müssen, wenn sich das reine Lösungsmittel in zwei Aggregatzuständen nebeneinander befindet. Denn setzt man für φ_0 und φ_0' die sich aus (214) ergebenden Werthe ein, so kommt man unmittelbar zu der im zweiten Capitel abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung (101) zurück. Dann kann man entweder den Druck (Dampfspannung) als abhängig von der Temperatur, oder die Temperatur (Siedepunkt, Schmelzpunkt) als abhängig vom Druck betrachten.

Kehren wir nun zu dem allgemeinen Fall zurück, der in Gleichung (230) ausgesprochen ist. Nach ihr bewirkt jede Auflösung fremder Moleküle n_1, n_2, n_3, ... eine entsprechende Abweichung von der für das reine Lösungsmittel gültigen Beziehung zwischen Druck und Temperatur, und zwar hängt, wie man sieht, diese Abweichung lediglich von der Gesammtzahl der gelösten Moleküle, nicht aber von ihrer Natur ab. Um ihren Betrag in direkt messbaren Grössen auszudrücken, kann man nach Belieben entweder den Druck p_0 einführen, der bei der gegebenen Temperatur ϑ im System herrschen würde, wenn keine fremden Moleküle vorhanden wären (Dampfspannungserniedrigung), oder die Temperatur ϑ_0, welche bestehen würde, wenn bei dem gegebenen Druck p keine fremden Molekülarten vorhanden wären (Siedepunktserhöhung, Schmelzpunktserniedrigung).

Bedienen wir uns zunächst der zweiten Darstellung, so ist $\vartheta - \vartheta_0$ sehr klein, und wir können daher setzen:

$$\log K = \frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} \cdot (\vartheta - \vartheta_0),$$

oder nach (219):

$$\log K = \frac{1}{R}\frac{r}{\vartheta^2}(\vartheta - \vartheta_0).$$

Daher nach (229):

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots}{n_0} = \frac{r}{R\vartheta^2}(\vartheta - \vartheta_0),$$

oder:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{R\vartheta^2}{n_0 r}\cdot(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots), \tag{231}$$

wonach die Siedepunktserhöhung aus der Anzahl der gelösten Moleküle, der Temperatur und der Verdampfungswärme direkt zu berechnen ist. Da r sich auf die Verdampfung eines flüssigen Moleküls bezieht, so ist das Produkt $n_0 r$ nur abhängig von der Masse des flüssigen Lösungsmittels, nicht aber von dem Molekulargewicht m_0 desselben. Wenn r in Calorieen ausgedrückt wird, so hat man nach (34) für R 1,97 zu setzen. Z. B. ist für 1 Liter wässriger Lösung unter Atmosphärendruck nahezu $n_0 r = 1000 \cdot 536$ cal., $\vartheta_0 = 373$, und daher die Siedepunktserhöhung:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{1{,}97 \cdot 373^2}{1000 \cdot 536}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$$

$$= 0{,}51^0 \cdot (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots) \text{ Cels.}$$

§ 269. Vergleichen wir nun die für die Siedepunktserhöhung gefundene Gleichung (231) mit der früher auf Grund allgemeinerer Voraussetzungen, unabhängig von jeder Molekulartheorie, für denselben Fall abgeleiteten Beziehung (183). Dieselbe lautete:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{c\,\vartheta^2\varphi}{r}. \tag{232}$$

Hier bedeutete c nach (162) das Verhältniss der Masse M_2 des gelösten, nicht verdampfenden, Stoffes zu der Masse M_1 des Lösungsmittels, also in der jetzigen Bezeichnung das Verhältniss:

$$c = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3 + \ldots\ldots}{n_0 m_0}. \tag{233}$$

Ferner bedeutete r die Verdampfungswärme, bezogen auf die Masseneinheit des Lösungsmittels, also in der jetzigen Bezeichnung:

$$\frac{r}{m_0}. \tag{234}$$

Damit geht die Gleichung (232) über in:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{(n_1 m_1 + n_2 m_2 + \ldots\ldots)\,\vartheta^2\varphi}{n_0 r},$$

und ein Vergleich mit (231) zeigt, dass nur dann zwischen beiden Theorieen vollständige Uebereinstimmung besteht, wenn gesetzt wird:

$$\varphi = \frac{R(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)}{n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3 + \ldots}, \tag{235}$$

d. h. die hier entwickelte Molekulartheorie spezialisirt die dort entwickelte allgemeine Theorie dahin, dass die damals nur durch (165) definirte Grösse φ hier den speziellen Werth (235) besitzt.

§ 270. Nun haben wir früher gefunden, dass die nämliche Grösse φ ausser für die Siedepunktserhöhung noch für eine ganze Reihe anderer Eigenschaften beliebiger Lösungen eine Bedeutung besitzt, und können daher ohne Weiteres alle dort gefundenen Gesetzmässigkeiten hier dadurch weiter spezialisiren, dass wir in den dortigen für verdünnte Lösungen abgeleiteten Gleichungen einfach nach (233) und (235) für $c\varphi$ den Werth:

$$c\varphi = \frac{R(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)}{n_0 m_0} \tag{236}$$

und für r und s nach (234) die Werthe

$$\frac{r}{m_0} \quad \text{und} \quad \frac{s}{m_0} \tag{237}$$

einsetzen. So ergibt sich aus (180) für die Dampfspannungserniedrigung einer verdünnten Lösung nach (236) und (237):

$$p_0 - p = \frac{R\vartheta}{n_0 s}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots). \tag{238}$$

Bildet der Dampf des Lösungsmittels ein ideales Gas, und kann man das spezifische Volumen der Lösung gegen das des Gases vernachlässigen, so ist s, die Volumenänderung des Systems bei der Verdampfung eines flüssigen Moleküls, gleich dem Volumen sovieler Dampfmoleküle, als von einem Flüssigkeitsmolekül geliefert werden, d. h. nach (228):

$$s = R\frac{m_0}{m_0'} \cdot \frac{\vartheta}{p},$$

und daher nach (238):

$$p_0 - p = \frac{m_0' p (n_1 + n_2 + \ldots)}{n_0 m_0}$$

oder die relative Dampfdruckerniedrigung:

$$\frac{p_0 - p}{p} = (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \cdot \frac{m_0'}{n_0 m_0}.$$

Häufig findet sich diese Beziehung in der Form ausgesprochen, dass die relative Dampfdruckerniedrigung das Verhältniss der Zahl der gelösten Moleküle $(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$ zu der Zahl der Moleküle des Lösungsmittels n_0, oder, was bei verdünnten Lösungen auf dasselbe hinauskommt, aller Moleküle der Lösung n angibt. Dieser Satz ist jedoch, wie hier ersichtlich, nur dann richtig, wenn $m_0' = m$, d. h. wenn man den Molekülen des Lösungsmittels in der Lösung dasselbe Molekulargewicht zuschreiben darf, wie im Dampfe. Dies wird aber im Allgemeinen, z. B. für Wasser, nicht zutreffen, und es ist daher nicht überflüssig, zu betonen, dass man durch die relative Dampfspannungserniedrigung einer verdünnten Lösung ebensowenig wie durch ihren Siedepunkt, Gefrierpunkt oder osmotischen Druck, irgend etwas über das Molekulargewicht des Lösungsmittels in der Lösung erfahren kann. Unter allen Umständen ergibt sich aus diesen Messungen immer nur die Gesammtzahl $(n_1 + n_2 + \ldots.)$ der in der Lösung vorhandenen fremden Moleküle. So ist auch in der letzten Gleichung das Produkt $n_0 m_0$ durch die Masse des flüssigen Lösungsmittels, und das Molekulargewicht m_0' des Dampfes durch seine Dichte unmittelbar bestimmt.

§ 271. Weiter folgt aus (186), mit Berücksichtigung von (236) und (237), für die Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung:

$$\vartheta_0' - \vartheta' = \frac{R\vartheta^2}{n_0 r'} \cdot (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots),$$

wobei r' die Gefrierwärme eines Moleküls des Lösungsmittels bedeutet. Das Produkt $n_0 r'$ ist also durch die Masse des Lösungsmittels bedingt, unabhängig vom Molekulargewicht desselben. Wenn r' in Calorieen ausgedrückt wird, so ist für R nach (34) 1,97 zu setzen. Z. B. ist für 1 Liter wässriger Lösung unter Atmosphärendruck nahezu $n_0 r' = 1000 \cdot 80$ cal. $\vartheta_0' = 273$ und daher die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\vartheta_0' - \vartheta' = \frac{1{,}97 \cdot 273^2}{1000 \cdot 80}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$$
$$= 1{,}84^0 (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \text{ Cels.}$$

§ 272. Für den osmotischen Druck P schliesslich ergibt sich aus (190) mit Berücksichtigung von (236)

$$P = \frac{R\vartheta}{n_0 m_0 v}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots.).$$

Hier bedeutet v das spezifische Volumen der Lösung, also das Produkt $n_0 m_0 v$ nahezu das ganze Volumen der Lösung: V, und daraus folgt:

$$P = \frac{R\vartheta}{V}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots),$$

eine Beziehung, die nach (16) identisch ist mit der Zustandsgleichung einer Mischung idealer Gase mit den Molekülzahlen $n_1, n_2, n_3, \ldots$.

§ 273. Jeder der in den letzten Paragraphen abgeleiteten Sätze enthält eine Methode zur Bestimmung der Gesammtzahl $(n_1 + n_2 + \ldots)$ der in einer verdünnten Lösung vorhandenen fremden Moleküle. Wenn diese durch eine derartige Messung gefundene Zahl eine Abweichung zeigt von der aus dem Prozentgehalt der Lösung unter der Annahme normaler Moleküle berechneten Zahl, so muss also nach der entwickelten Theorie nothwendig eine chemische Veränderung der gelösten Moleküle durch Dissociation, Association, Hydrolyse oder dgl. eingetreten sein, — eine Folgerung, die grosse Bedeutung erlangt hat für die Beurtheilung der chemischen Natur verdünnter Lösungen.

Doch ist der Schluss aus der Gesammtmolekülzahl auf die Zahl und Beschaffenheit der einzelnen Molekülarten in der Lösung nur in ganz speziellen Fällen eindeutig, nämlich dann, wenn der gelöste Stoff in der Lösung nur auf eine einzige Weise eine chemische Umwandlung erfährt. Denn dann hat man in der bekannten Gesammtmasse des gelösten Stoffes und in der bekannten Gesammtzahl der von ihm in der Lösung wirklich gebildeten Moleküle gerade die nöthigen Daten, um die Zahlen aller einzelnen Molekülarten zu berechnen. Wir haben aber schon früher (§ 259) bemerkt, dass dieser Fall genau genommen nur eine Ausnahme bildet, da in der Lösung nothwendig alle Molekülarten, welche überhaupt möglich sind, in endlicher Anzahl vorkommen müssen. Sobald nun neben einer bestimmten Art der chemischen Umwandlung (z. B. H_2SO_4 in $2\overset{+}{H}$ und $\overset{--}{SO_4}$) eine zweite Art der Umwandlung (z. B. H_2SO_4 in $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HSO_4}$) merklich wird, übersteigt die Zahl der Unbekannten die der zu ihrer Bestimmung dienenden Gleichungen, und die Analyse des Gleichgewichtszustandes bleibt unbestimmt. Daher besteht z. B. im Allgemeinen gar kein bestimmter Zusammenhang zwischen der

Gefrierpunktserniedrigung, Dampfspannungserniedrigung, Siedepunktserhöhung einerseits und der elektrischen Leitfähigkeit andrerseits; denn die ersteren Grössen hängen von der Gesammtzahl aller gelösten, geladenen und ungeladenen, Moleküle ab, die letztere aber von der Zahl und Art der geladenen Moleküle (Ionen), welche sich nicht immer von vorneherein aus der vorigen Zahl berechnen lässt. Umgekehrt darf eine Divergenz zwischen der aus der Leitfähigkeit berechneten und der direkt gemessenen Gefrierpunktserniedrigung an sich nicht als ein Einwand gegen die Gültigkeit der Theorie angesehen werden, sondern nur als ein Einwand gegen die bei der Berechnung des Gefrierpunktes aus der Leitfähigkeit gemachten Annahmen über die in der Lösung vorhandenen Molekülarten.

Der Zusammenhang zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und der Molekülzahl des gelösten Stoffes ist zuerst von Raoult experimentell mit voller Schärfe nachgewiesen worden, thermodynamisch begründet und erweitert wurde er von van't Hoff mittelst seiner Theorie des osmotischen Druckes. Die volle Durchführung auch für Elektrolyte hat Arrhenius ermöglicht durch seine Theorie der elektrolytischen Dissociation, während unabhängig davon auch die Thermodynamik gerade auf dem hier beschriebenen Wege zu der Forderung chemischer Umwandlungen gelöster Stoffe in verdünnten Lösungen geführt hat.

§ 274. Jede der beiden Phasen enthält beide Bestandtheile in merklicher Menge. Der wichtigste hiehergehörige Fall ist der der Verdampfung einer flüssigen Lösung, in welcher nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der gelöste Stoff flüchtig ist. Da die Anwendbarkeit der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (218) auf eine Mischung idealer Gase nicht davon abhängt, ob die Mischung als eine verdünnte Lösung angesehen werden kann, so gilt jene Gleichung hier in entsprechender Annäherung ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung des Dampfes, während dagegen die Flüssigkeit als verdünnte Lösung angenommen werden muss.

Im Allgemeinen wird jede überhaupt mögliche Molekülart sowohl in der Flüssigkeit als auch im Dampf vertreten sein; man erhält daher nach (216) als allgemeines Symbol des Systems:

$$n_0 m_0,\ n_1 m_1,\ n_2 m_2,\ \ldots\ +\ n_0' m_0,\ n_1' m_1,\ n_2' m_2,\ \ldots$$

indem jede Ziffer sich auf eine Molekülart bezieht, die in beiden Phasen das nämliche Molekulargewicht besitzt.

In der Flüssigkeit ist die Gesammtzahl der Moleküle:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \ldots . \qquad \text{(nahe gleich } n_0).$$

Im Dampf sei dieselbe:

$$n' = n_0' + n_1' + n_2' + \ldots .$$

Dann sind die Concentrationen der einzelnen Molekülarten in der Flüssigkeit:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}, \ldots$$

im Dampf:

$$c_0' = \frac{n_0'}{n'}, \qquad c_1' = \frac{n_1'}{n'}, \qquad c_2' = \frac{n_2'}{n'}, \ldots$$

Besteht nun die Umwandlung:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu_0' : \nu_1' : \nu_2' : \ldots$$
$$= \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_0' : \delta n_1' : \delta n_2' : \ldots .$$

darin, dass ein gelöstes Molekül der ersten Art aus der Flüssigkeit in den Dampf übergeht, so ist:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \ldots \nu_0' = 0, \quad \nu_1' = 1, \quad \nu_2' = 0, \ldots .$$

und die Gleichgewichtsbedingung (218) wird:

$$-\log c_1 + \log c_1' = \log K$$

oder:

$$\frac{c_1'}{c_1} = K,$$

d. h. es findet für jede einzelne Molekülart, welche in beiden Phasen das nämliche Molekulargewicht besitzt, ein constantes, von der Anwesenheit der übrigen Moleküle unabhängiges, Theilungsverhältniss zwischen Flüssigkeit und Dampf statt (Vertheilungssatz von Nernst).

Besteht aber die Umwandlung darin, dass ein Molekül des Lösungsmittels aus der Flüssigkeit in den Dampf übergeht, so ist:

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \ldots \quad \nu_0' = 1, \quad \nu_1' = 0, \quad \nu_2' = 0, \ldots .$$

und die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$-\log c_0 + \log c_0' = \log K.$$

Hierin ist: $\quad -\log c_0 = \log \frac{n}{n_0} = \log \left(1 + \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0}\right)$

$$(239) \qquad = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0} = c_1 + c_2 + \ldots$$

folglich:

$$c_1 + c_2 + \ \dots\ + \log c_0' = \log K, \qquad (240)$$

wobei c_1, c_2, ..., die Concentrationen der gelösten Moleküle in der Flüssigkeit, kleine Werthe haben. Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden:

Entweder bilden die Moleküle m_0 im Dampf nur einen kleinen oder wenigstens nur einen mässigen Theil der Gesammtzahl der Dampfmoleküle. Dann kann man die kleinen Zahlen c_1, c_2, ... gegen den log vernachlässigen und schreiben:

$$\log c_0' = \log K,$$

d. h. die Concentration der Moleküle des Lösungsmittels im Dampf ist garnicht abhängig von der Zusammensetzung der Lösung. Ein Beispiel hiefür bietet die Verdampfung einer verdünnten Lösung, wenn das Lösungsmittel nicht sehr stark flüchtig ist, z. B. Alkohol in Wasser. Dann hängt der Partialdruck des Lösungsmittels (Wasser) im Dampf garnicht von der Concentration der Lösung ab, ist also gleich dem des reinen Lösungsmittels.

Oder: Die Moleküle m_0 sind im Dampf den übrigen Molekülen an Zahl stark überlegen, wie z. B. wenn in der flüssigen Phase Alkohol das Lösungsmittel, Wasser der gelöste Stoff ist. Dann kann man jene Vereinfachung der Gleichgewichtsbedingung nicht ohne merklichen Fehler vornehmen, sondern man hat wie in (239)

$$\log c_0' = -(c_1' + c_2' + \ \dots\ ),$$

wodurch die Gleichung (240) wird:

$$(c_1 + c_2 + c_3 + \ \dots\ ) - (c_1' + c_2' + c_3' + \ \dots\ ) = \log K.$$

Diese Beziehung stellt eine Erweiterung der oben durch (229) ausgedrückten VAN'T HOFF'schen Gesetze der Siedepunktserhöhung, Dampfspannungserniedrigung u. s. w. vor, dahin lautend, dass, wenn der in der Flüssigkeit aufgelöste Stoff theilweise auch in den Dampf übergeht, die Siedepunktserhöhung bez. Dampfspannungserniedrigung nicht mehr durch die Concentrationen der in der Flüssigkeit aufgelösten Moleküle bedingt wird, sondern durch die Differenz der Concentrationen in der Flüssigkeit und im Dampf. Ist diese Differenz gleich Null, d. h. besitzt das Destillat die nämliche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit, so wird auch die Siedepunktserhöhung und ebenso die Dampfspannungserniedrigung gleich Null, wie das schon früher (§ 219)

von einem allgemeineren Standpunkte aus gefolgert wurde. Ist aber die Concentration des gelösten Stoffes im Dampf sogar grösser als in der Flüssigkeit, wie es bei der Verdampfung einer wässrigen Lösung von Alkohol eintreten kann, so wird der Siedepunkt erniedrigt, die Dampfspannung erhöht.

Ganz der nämliche Satz lässt sich natürlich in der nämlichen Weise auch für andere Aggregatzustände ableiten; so lautet z. B. das Gefrierpunktsgesetz in der allgemeineren Fassung: Wenn aus einer verdünnten Lösung nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der gelöste Stoff ausfriert, in der Weise, dass die festen Stoffe zusammen ebenfalls eine verdünnte Lösung bilden, wie z. B. beim Erstarren mancher Legirungen, so ist die Gefrierpunktserniedrigung nicht proportional der Concentration des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit, sondern proportional der Differenz der Concentrationen des gelösten Stoffes in der flüssigen und in der festen Phase, sie wechselt also auch zugleich mit dieser Differenz ihr Vorzeichen.

Während so die Vertheilung jeder einzelnen Molekülart auf beide Phasen geregelt ist, stellt sich das Gleichgewicht der verschiedenen Molekülarten innerhalb einer jeden einzelnen Phase ganz nach den oben § 262 f. entwickelten Gesetzmässigkeiten her. Wir treffen also hier wieder auf die nämlichen Gesetze der Dissociation, Association u. s. w. (Nernst).

§ 275. Drei unabhängige Bestandtheile in einer Phase. Wenn eine verdünnte Lösung ausser dem Lösungsmittel zwei verschiedene gelöste Stoffe enthält, so werden sich die letzteren, falls sie keine Molekülarten gemeinsam haben, durchaus nicht gegenseitig beeinflussen; denn dann ist keine Umwandlung zwischen ihnen möglich und daher auch keine besondere Gleichgewichtsbedingung zu erfüllen. Mischt man also etwa eine verdünnte wässrige Lösung eines Elektrolyten mit der verdünnten Lösung eines andern gänzlich verschiedenartigen Elektrolyten, so wird sich jede Lösung so verhalten, als wenn sie mit dem entsprechenden Quantum reinem Wasser verdünnt würde; so wird auch ihr Dissociationsgrad in einer der Verdünnung entsprechenden Weise zunehmen.

Anders ist es, wenn die beiden Elektrolyte ein Ion gemeinschaftlich haben, wie z. B. Essigsäure und essigsaures Natron. In diesem Falle hat man vor der Vermischung die beiden Systeme:

$$n_0\,H_2O\,,\quad n_1\,H_4C_2O_2\,,\quad n_2\,\overset{+}{H}\,,\quad n_3\,H_3\overset{-}{C}_2O_2$$

und

$$n_0'\,H_2O\,,\quad n_1'\,NaH_3C_2O_2\,,\quad n_2'\,\overset{+}{Na}\,,\quad n_3'\,H_3\overset{-}{C}_2O_2\,,$$

wobei, ganz wie in (222), für die erste Lösung die Gleichung gilt:

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K \quad \text{oder} \quad \frac{n_2^2}{n_1\,n_0} = K \tag{241}$$

und ebenso für die zweite Lösung:

$$\frac{c_2'^2}{c_1'} = K' \quad \text{oder} \quad \frac{n_2'^2}{n_1'\,n_0'} = K'. \tag{242}$$

Nach der Vermischung aber hat man das System:

$$\bar{n}_0\,H_2O\,,\ \bar{n}_1\,H_4C_2O_2\,,\ \bar{n}_2\,NaH_3C_2O_2\,,\ \bar{n}_3\,\overset{+}{H}\,,\ \bar{n}_4\,\overset{+}{Na}\,,\ \bar{n}_5\,H_3\overset{-}{C}_2O_2\,,$$

wobei nothwendig:

$$\left.\begin{array}{l}\bar{n}_0 = n_0 + n_0' \ \text{(Anzahl der } H_2O\text{-Moleküle)}\\ \bar{n}_2 + \bar{n}_4 = n_1' + n_2' \ \text{(Anzahl der Na-Atome)}\\ \bar{n}_1 + \bar{n}_3 = n_1 + n_2 \ \text{(Anzahl der H-Atome)}\\ \bar{n}_3 + \bar{n}_4 = \bar{n}_5\,.\end{array}\right\} \tag{243}$$

In dem letzten System ist die Gesammtzahl aller Moleküle:

$$\bar{n} = \bar{n}_0 + \bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \bar{n}_3 + \bar{n}_4 + \bar{n}_5 \qquad \text{(nahe gleich } \bar{n}_0\text{)}.$$

Die Concentrationen der einzelnen Molekülarten sind:

$$\bar{c}_0 = \frac{\bar{n}_0}{\bar{n}}\,,\quad \bar{c}_1 = \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}}\,,\quad \bar{c}_2 = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}}\,,\quad \bar{c}_3 = \frac{\bar{n}_3}{\bar{n}}\,,\quad \bar{c}_4 = \frac{\bar{n}_4}{\bar{n}}\,,\quad \bar{c}_5 = \frac{\bar{n}_5}{\bar{n}}\,.$$

In dem System sind zwei verschiedene Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 : \nu_5 = \delta\bar{n}_0 : \delta\bar{n}_1 : \delta\bar{n}_2 : \delta\bar{n}_3 : \delta\bar{n}_4 : \delta\bar{n}_5$$

möglich, nämlich erstens die Dissociation eines Moleküls Essigsäure:

$$\nu_0 = 0 \quad \nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 0 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_4 = 0 \quad \nu_5 = 1\,,$$

woraus nach (218) als Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$-\log\bar{c}_1 + \log\bar{c}_3 + \log\bar{c}_5 = \log K,$$

oder:

$$\frac{\bar{c}_3\,\bar{c}_5}{\bar{c}_1} = K,$$

oder:

$$\frac{\bar{n}_3 \cdot \bar{n}_5}{\bar{n}_1 \cdot \bar{n}_0} = \frac{\bar{n}_3\,\bar{n}_5}{\bar{n}_1(n_0 + n_0')} = K, \tag{244}$$

zweitens die Dissociation eines Moleküls Natriumacetat:

$$\nu_0 = 0 \quad \nu_1 = 0 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = 0 \quad \nu_4 = 1 \quad \nu_5 = 1$$

woraus als Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$-\log c_2 + \log c_4 + \log c_5 = \log K',$$

oder:

$$\frac{c_4 c_5}{c_2} = K',$$

oder:

$$\frac{n_4 n_5}{n_2 n_0} = \frac{n_4 n_5}{n_2 (n_0 + n_0')} = K'. \tag{245}$$

Die Grössen K und K' sind hier die nämlichen wie oben in (241) und (242), da sie ausser von ϑ und p nur von der Art der betreffenden Umwandlung, nicht aber von den Concentrationen und von anderen daneben möglichen Umwandlungen abhängen. Aus den beiden Gleichgewichtsbedingungen (244) und (245) zusammen mit den vier Gleichungen (243) folgen eindeutig die Werthe der sechs Molekülzahlen $n_0, n_1, \ldots . n_5$, wenn die beiden ursprünglich vorhandenen Lösungen, also auch die Molekülzahlen $n_0, n_1, \ldots$ und $n_0', n_1', \ldots$ gegeben sind.

§ 276. Die Bedingung, dass die beiden ursprünglichen Lösungen von Essigsäure und von essigsaurem Natron „isohydrisch“ sind, d. h. bei ihrer Vermischung keinerlei Aenderung ihres Dissociationsgrades erleiden, wird offenbar ausgedrückt durch die beiden Gleichungen:

$$n_1 = n_1 \qquad n_2 = n_1',$$

welche aussprechen, dass die Anzahl der undissociirten Moleküle Essigsäure und Natriumacetat in den ursprünglichen Lösungen gleich der in der Mischung ist. Daraus folgt nach (243) sogleich weiter:

$$n_3 = n_2, \qquad n_4 = n_2', \qquad n_5 = n_2 + n_2'.$$

Diese Werthe in die Gleichungen (244) und (245) eingesetzt und mit (241) und (242) verbunden ergeben:

$$\frac{n_2 (n_2 + n_2')}{n_1 (n_0 + n_0')} = K = \frac{n_2^2}{n_1 n_0}$$

$$\frac{n_2' (n_2 + n_2')}{n_1' (n_0 + n_0')} = K' = \frac{n_2'^2}{n_1' n_0'},$$

woraus als einzige Bedingung der Isohydrie folgt:

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{n_2'}{n_0'} \quad \text{oder} \quad c_2 = c_2' \, (= c_3 = c_3'),$$

d. h. die beiden Lösungen sind isohydrisch, wenn in ihnen die Concentration des gemeinsamen Ions $H_3\overline{C}_2O_2$ die nämliche ist. Dieser Satz wurde zuerst von Arrhenius ausgesprochen und an zahlreichen Messungen verificirt.

In allen Fällen, wo die genannte Bedingung der Isohydrie nicht realisirt ist, müssen bei der Vermischung der Lösungen chemische Umwandlungen: Dissociation oder Association, vor sich gehen. Von der Richtung und der Grösse dieser Umwandlungen gewinnt man eine Vorstellung, wenn man sich die beiden gelösten Stoffe (Essigsäure und Natriumacetat) getrennt, und die gesammte Menge des Lösungsmittels (Wasser) so auf dieselben vertheilt denkt, dass die Lösungen isohydrisch werden. Befinden sich z. B. beide Lösungen ursprünglich in normaler Verdünnung (1 gr Molekül in 1 Liter Lösung), so werden sie nicht isohydrisch sein, weil Natriumacetat in normaler Verdünnung bedeutend stärker dissociirt ist, also eine grössere Concentration der $H_3\overline{C}_2O_2$-Ionen besitzt als Essigsäure. Um nun das gesammte Lösungswasser so auf die beiden Elektrolyte zu vertheilen, dass die Concentration des gemeinsamen Ions $H_3\overline{C}_2O_2$ in beiden Lösungen dieselbe wird, muss man dem schwächer dissociirten Elektrolyt Essigsäure Lösungswasser entziehen und dies dem stärker dissociirten Natriumacetat hinzufügen. Denn in Folge der abnehmenden Verdünnung geht zwar die Dissociation der Essigsäure zurück, die Concentration der freien Ionen in der Säure wächst aber dennoch, wie man leicht aus § 262 findet, weil die Ionen auf eine kleinere Wassermenge zusammengedrängt werden. Ebenso nimmt die Dissociation des Natriumacetats mit dem Wasserzusatz zu, die Concentration der freien Ionen des Salzes nimmt aber ab, weil die Ionen sich durch eine grössere Wassermenge verbreiten. So kann man es erreichen, dass die Concentration des gemeinsamen Ions $H_3\overline{C}_2O_2$ in beiden Lösungen gleich wird, und dann sind die Lösungen isohydrisch, d. h. sie befinden sich in demjenigen Dissociationszustand, der bei einer Vermischung der Lösungen nicht mehr geändert wird. Dies ist also zugleich auch der Zustand, den die beiden gemischten Normallösungen schliesslich im Gleichgewicht annehmen, und es folgt daraus der Satz, dass bei der Vermischung zweier gleich

verdünnter Lösungen binärer Elektrolyte die Dissociation des schwächer dissociirten Elektrolyten (Essigsäure) noch weiter zurückgeht, während die des stärker dissociirten (Natriumacetat) noch weiter zunimmt.

§ 277. Drei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen. Wir behandeln zunächst ein Beispiel des einfachen Falls, dass die zweite Phase nur einen einzigen Bestandtheil in merklicher Menge enthält. Ein solches Beispiel bietet die Auflösung eines schwerlöslichen Salzes (Silberbromat) in einer Flüssigkeit (Wasser) bei Zusatz einer geringen Menge eines dritten Bestandtheils (Silbernitrat) zur Lösung.

Das aus zwei Phasen bestehende System wird nach (216) dargestellt durch:

$$n_0 H_2O,\; n_1 AgBrO_3,\; n_2 AgNO_3,\; n_3 \overset{+}{Ag},\; n_4 \overset{-}{BrO_3},\; n_5 \overset{-}{NO_3} + n_0' AgBrO_3.$$

Die Concentrationen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad \ldots\ldots\ldots, \quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1,$$

wobei $n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5$ (nahezu gleich n_0).

Von den möglichen Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 : \nu_5 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_4 : \delta n_5 : \delta n_0'$$

ist in Betracht zu ziehen zunächst der Austritt eines Moleküls $AgBrO_3$ aus der Lösung, also:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \ldots\ldots \quad \nu_0' = 1,$$

woraus nach (218) die Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$-\log c_1 + \log c_0' = \log K$$

oder:

$$c_1 = \frac{1}{K}, \tag{246}$$

d. h. die Concentration der undissociirten Moleküle Silberbromat in der gesättigten Lösung hängt ausschliesslich von Temperatur und Druck ab.

Ferner ist zu berücksichtigen die Dissociation eines Moleküls $AgBrO_3$ in die beiden Ionen:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 1, \quad \nu_5 = 0, \quad \nu_0' = 0,$$

was nach (218) ergibt:

$$-\log c_1 + \log c_3 + \log c_4 = \log K',$$

$$\frac{c_3 c_4}{c_1} = K',$$

oder nach (246)

$$c_3 c_4 = \frac{K'}{K}, \tag{247}$$

d. h. das Produkt der Concentrationen der Ionen $\overset{+}{Ag}$ und $\overset{-}{BrO_3}$ hängt nur von Temperatur und Druck ab. Jeder Umstand also, der eine Aenderung in der Concentration c_3 der $\overset{+}{Ag}$-Ionen herbeiführt, beeinflusst in umgekehrtem Verhältniss die Concentration c_4 der $\overset{-}{BrO_3}$-Ionen. Da nun durch den Zusatz von Silbernitrat die Zahl der $\overset{+}{Ag}$-Ionen in der Lösung vergrössert wird, so wirkt eben dadurch dieser Zusatz verkleinernd auf die Zahl der $\overset{-}{BrO_3}$-Ionen und somit auch verkleinernd auf die Löslichkeit des bromsauren Salzes, welche offenbar durch die Summe $c_1 + c_4$ gemessen wird.

Endlich ist noch zu betrachten die Dissociation eines Moleküls $AgNO_3$ in die beiden Ionen:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 0, \quad \nu_5 = 1, \quad \nu_0' = 0,$$

welche für das Gleichgewicht nach (218) die Beziehung erfordert:

$$\frac{c_3 c_5}{c_2} = K''. \tag{248}$$

Zu den 3 Gleichungen (246), (247) und (248) kommt als vierte noch die Bedingung:

$$c_3 = c_4 + c_5$$

und als fünfte der Werth von $c_2 + c_5$, welcher durch die Menge des zugesetzten Nitrats gegeben ist, so dass hieraus die 5 Unbekannten c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 im Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt werden.

Die Theorie derartiger Löslichkeitsbeeinflussungen ist zuerst von Nernst entwickelt und von ihm, und später namentlich auch von Noyes durch Messungen bestätigt worden.

§ 278. Der allgemeinere Fall, dass jede der beiden Phasen alle drei Bestandtheile enthält, wird u. A. verwirklicht bei der Vertheilung eines löslichen Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, die sich selber in geringem Grade gegenseitig lösen (z. B. Wasser und Aether). Der Gleichgewichtszustand des Systems wird vollständig bestimmt durch eine Combination derjenigen Bedingungen,

welche für den Uebertritt eines Moleküls aus der einen Phase in die andere, und derjenigen, welche für die chemische Umwandlung der Moleküle innerhalb einer und derselben Phase gelten. Die ersteren lassen sich zusammenfassen in den Vertheilungssatz von Nernst (§ 274), wonach für jede in beiden Phasen vorkommende Molekülgattung ein constantes, von der Anwesenheit anderer gelöster Moleküle unabhängiges Theilungsverhältniss existirt, die letzteren in die Sätze, welche für 3 unabhängige Bestandtheile in einer einzigen Phase gelten (§ 275), und zu denen auch die Arrhenius'sche Theorie isohydrischer Lösungen gehört.

§ 279. In ganz derselben Weise ist der Fall zu behandeln, dass 4 oder mehr unabhängige Bestandtheile zu einer oder mehreren Phasen zusammentreten. Immer lässt sich der Zustand des Systems durch das Symbol (216) ausdrücken, und immer lässt sich jede mögliche Umwandlung des Systems auf die Form (217) bringen, der dann die Gleichgewichtsbedingung (218) entspricht. Alle Gleichgewichtsbedingungen zusammen mit den festen Bedingungen ergeben dann die nach der Phasenregel vorauszusehende Anzahl Gleichungen, um den Gleichgewichtszustand des Systems zu bestimmen.

Wenn es sich um eine Lösung von mehreren gegenseitig umwandelbaren Stoffen, etwa elektrolytisch dissociirbaren Salzen oder Säuren mit gemeinsamen Ionen handelt, so hat es im Allgemeinen keinen Sinn mehr, von einem bestimmten „Dissociationsgrad" dieser Substanzen zu reden, da die Ionen ganz willkührlich zu dissociirten Molekülen combinirt werden können. Z. B. in der Lösung:

$$n_0 H_2O,\ n_1 NaCl,\ n_2 KCl,\ n_3 NaNO_3,\ n_4 KNO_3,\ n_5 \overset{+}{Na},\ n_6 \overset{+}{K},\ n_7 \overset{-}{Cl},\ n_8 \overset{-}{NO_3}$$

lässt sich garnicht entscheiden, welche der $\overset{+}{Na}$-Ionen dem NaCl und welche dem $NaNO_3$ zuzurechnen sind. Hier bleibt zur Charakterisirung des Zustandes nichts übrig, als zu den wirklich in der Lösung enthaltenen Molekülzahlen bez. den betr. Concentrationen zurückzugehen und sich lediglich auf die Angabe dieser zu beschränken.

Das genannte System wird von Wasser und von 4 Salzen gebildet, es enthält aber trotzdem ausser dem Lösungsmittel nur 3 unabhängige Bestandtheile, weil durch die Menge des Na, des

K und des Cl die des NO_3 von vorneherein bereits mitbestimmt ist (§ 198). Demgemäss sind auch die Concentrationen aller einzelnen Molekülarten nach § 204 ($\alpha = 4$, $\beta = 1$) bei gegebenem Druck und Temperatur durch 3 derselben vollkommen bestimmt. Dies gilt natürlich unabhängig davon, ob, wie es höchst wahrscheinlich zutrifft, bei der Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen für die betrachtete Lösung noch andere Molekülarten und andere chemische Umwandlungen als die hier vorgesehenen berücksichtigt werden müssen.

§ 280. Wenn in dem System (216) von beliebig vielen unabhängigen Bestandtheilen in beliebig vielen Phasen die Gleichgewichtsbedingung (218) nicht erfüllt ist, wenn also für eine beliebige virtuelle isothermisch-isopiestische Aenderung:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots \gtrless \log K,$$

so ist die Richtung der in der Natur thatsächlich eintretenden Veränderung durch die Bedingung $d\Phi > 0$ (§ 147) bestimmt. Bezeichnen wir also jetzt mit ν_0, ν_1, ν_2, ... einfache ganze Zahlen, welche nicht nur proportional, sondern auch von gleichem Vorzeichen sind wie die bei der wirklichen Umwandlung eintretenden Aenderungen der Molekülzahlen, so ergibt sich aus (215) für die Richtung der in der Natur eintretenden isothermisch-isopiestischen Veränderung ganz allgemein, sei es dass es sich um eine chemische Umwandlung innerhalb einer einzelnen Phase oder um den Uebergang von Molekülen zwischen verschiedenen Phasen handelt:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots < \log K,$$

wobei K wieder durch (218) definirt ist.

Es liegt nahe, die Differenz der Ausdrücke rechts und links in Zusammenhang zu bringen mit dem zeitlichen Verlauf der Veränderung, und in der That lässt sich hieraus ein allgemeines Gesetz für die Geschwindigkeit irreversibler isothermisch-isopiestischer Prozesse ableiten, worauf indessen in diesem Buche nicht weiter eingegangen werden soll.

Verzeichniss

der vom Verfasser bisher veröffentlichten Schriften aus dem Gebiete der Thermodynamik, ausschliesslich der Anwendungen auf Elektricität, mit Angabe derjenigen Paragraphen dieses Buches, in denen der nämliche Gegenstand behandelt ist.

Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Inauguraldissertation. München, Th. Ackermann. S. 1—61, 1879. (§§ 106—136.)

Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen. Habilitationsschrift. München, Th. Ackermann, S. 1—63, 1880. (§§ 153—187.)

Die Theorie des Sättigungsgesetzes, Wied. Ann. 13, S. 535—543, 1881. (§ 172.)

Verdampfen, Schmelzen und Sublimiren, Wied. Ann. 15, S. 446—475, 1882. (§§ 188—196.)

Ueber das thermodynamische Gleichgewicht von Gasgemengen, Wied. Ann. 19, S. 358—378, 1883. (§§ 232—248.)

Das Princip der Erhaltung der Energie, Leipzig, B. G. Teubner, S. 1—247, 1887. (§§ 55—105.)

Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie. Erste Abhandlung. Gesetze des Verlaufs von Reaktionen, die nach constanten Gewichtsverhältnissen vor sich gehen. Wied. Ann. 30, S. 562—582, 1887. (§§ 206, 212.)

Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie. Zweite Abhandlung. Gesetze der Dissociation gasförmiger Verbindungen. Wied. Ann. 31, S. 189—203, 1887. (§§ 232—248.)

Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie. Dritte Abhandlung. Gesetze des Eintritts beliebiger thermodynamischer und chemischer Reaktionen. Wied. Ann. 32, S. 462—503, 1887. (§§ 232—279.)

Ueber die molekulare Constitution verdünnter Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 1, S. 577—582, 1887. (§§ 271, 273.)

Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen. Wied. Ann. 34, S. 139—154, 1888. (§ 262 f., §§ 268—273.)

Ueber die Hypothese der Dissociation der Salze in sehr verdünnten Lösungen, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, S. 343, 1888. (§ 271.)

Ueber die Dampfspannung von verdünnten Lösungen flüchtiger Stoffe, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, S. 405—414, 1888. (§ 274.)

Ueber den osmotischen Druck. Zeitschr. f. phys. Chem. 6, S. 187—189, 1890. (§§ 229, 272.)

Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie. Zeitschr. f. phys. Chem. 8, S. 647—656, 1891. (§ 136.)

Bemerkungen über das Carnot-Clausius'sche Princip. Wied. Ann. 46, S. 162—166, 1892. (§ 134.)

Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand. Zeitschr. f. phys. Chem. 9, S. 636 f., 1892 (§ 253.)

Der Kern des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie, Zeitschr. f. d. phys. und chem. Unterricht 6, S. 217—221. 1893. (§§ 106—115).

Grundriss der allgemeinen Thermochemie, Breslau, E. Trewendt, S. 1—140. 1893. (§§ 1—66, 92—152, 197—279.)

Gegen die neuere Energetik, Wied. Ann. 57, S. 72—78, 1896. (§§ 108, 113.)

Zwei Bände.

Mit über 600 Figuren im Text.

gr. 8. 1893 und 1896. geh. Preis 25 M, eleg. gebunden 27 M.

Die Wichtigkeit des durch Schulung herangebildeten Vermögens, sich räumliche Verhältnisse sicher und klar vorzustellen, wird in neuerer Zeit immer mehr gewürdigt. Die Bedeutung dieses Vorstellungsvermögens für die Mechanik und Technik war von jeher anerkannt, neuerdings machen aber auch Physik, Chemie, die mit ihnen verwandte Krystallographie u. a. davon einen weitgehenden Gebrauch. So hat die darstellende Geometrie gegenwärtig eine doppelte Bedeutung: die der Darstellung räumlicher Gebilde und die der Entwickelung der Raumanschauung. Ihre Bedeutung in letzterer Richtung und besonders der von ihr gelehrten konstruktiven Behandlung der Fragen hat sich allgemeine Anerkennung verschafft.

Das vorliegende Werk sucht die beiden genannten Zwecke zu vereinigen und leistet auf diese Weise jedem — mag er nun Techniker sein oder nicht — die besten Dienste. Die verschiedenen Projektionsmethoden, Orthogonal-, Parallel-, Centralprojektion, Axonometrie, sowie die Flächen, die den Techniker interessieren können, werden behandelt; in einem besonderen Kapitel wird die Theorie der Flächenbeleuchtung gegeben. Bei der Darlegung des Stoffes wird das Verfahren des Projicierens auch möglichst zur Gewinnung der Eigenschaften des dargestellten Objektes verwendet. Die Behandlung zahlreicher höherer stereometrischer Aufgaben, das ausführliche Kapitel über Flächen zweiten Grades mit seinen Aufgaben, die Untersuchung der Regelflächen dritter und vierter Ordnung u. s. w. sind ein Beweis dafür, daß auf die Entwickelung der Raumanschauung besonderes Gewicht gelegt wird.

HERMANN VON HELMHOLTZ.

Gedächtnissrede

von

Emil du Bois-Reymond.

8. 1897. eleg. geh. 2 M.

